

博士論文

化学プラント発災時における緊急対策に関する研究
Study on emergency safety measures for the incidents
of chemical plants

国立大学法人 横浜国立大学大学院
環境情報学府

水田 有人
Yuto Mizuta

2022年3月

摘要

本論文は、著者が15年（博士後期課程入学時）に渡る企業の安全技術に関わる業務を通し、技術的なブレイクスルーが必要であると考えていた課題を研究テーマとして設定し、取り組んだ研究成果である。化学プラントにおいて、持続的な製造活動を維持するためには、安定した製造プロセスの構築技術だけでなく、プロセス異常に適切に対応可能な安全技術が必要である。化学産業では、これまで多くの爆発や火災といった事故を経験しており、様々な安全工学的な研究により、プロセスの安全性を向上させて来たが、化学物質を取り扱っている限り、リスク源はそこに存在し、事故は決してなくなることはないことを念頭に置き、各プラントの特性に応じたリスク評価ならびにリスク管理を弛まらずに実施することが必要である。本論文は、第1章において国内外の化学プラントにおけるリスク管理体制の状況や安全工学技術について整理して本研究の目的を述べた上で、第2章～第4章に本研究で実施した技術検討内容を記し、最後に第5章で総括を述べる形で構成している。

第1章では、化学プラントにおける安全管理の現状と安全工学的研究の取り組みについて纏めた。国内外の安全管理の現状を始めに記したが、国内では未だリスクマネジメントシステムが成熟しているとは言い難く、必要とされる安全管理項目に対して抜けなく取り組み、いずれも高いレベルで活動が維持できているという理想の形には未だ至っていないと考えられる。リスクマネジメントシステムの管理項目のいくつかは、化学プラントのリスク評価により達成されるものがあり、潜在危険性の抽出、事故の発生確率の推算、事故発生時の影響度の推算、許容リスクレベルとの比較という、リスク評価における4つの手順について、各評価手法を記した。これらの手法を用いて、化学プラントのリスクを評価し、もし許容リスクレベルに達していない場合には、安全対策を講じる必要がある。実際に安全対策を講じる際には、熱評価、プロセスシミュレーション、安全弁設計や影響度評価といった、様々な安全工学技術を用いて、有効な安全対策について詳細に検討することが必要である。化学プロセスにおける安全対策を安全防護層という観点で纏めると、安全対策は8つの独立防護層 IPL1～8*)に分類することが出来る。化学プラントの実態を重ね合わせてみると、IPL5（物理的防御-安全弁）および8（敷地外緊急時対応）については不十分な点があり、解析手法の改善ならびに新たな技術構築が必要であると考え、本研究テーマとして設定した。

*) IPL: Independent Protection Layer

第2章では、プラントの防護対策の1つである安全弁の設計技術に関し、シミュレーション技術の観点から、技術向上を図るための研究を行った成果について記した。化学プラントでは、プロセスの不調により機器内で圧力上昇が生じる可能性があり、機器の破損を防止するために安全弁が設置されているが、反応暴走による圧力上昇は予測が難しく、対応出来ない設計となっているものが多くあるという実態がある。これに対し、反応暴走に対応可能な安全弁口径推算の手法として、2010年にISO 4126-10が発行され、国内でもISOを和訳した形でJISが発行されたが、ISO法に従って安全弁の必要口径を推算した場合に、反応器の径より大きな口径

が必要であるという結果が得られることがあり、実機への適用が困難となるケースがあるという問題点がある。これは、解析をより簡便にするために、保守的な前提条件を用いた解析方法を採用していることが原因である。従って、本研究では、実機へ適用可能な安全弁の口径を推算することを目的として、反応暴走時の機器内の質量やエネルギーの保存則を解き、また各化学種の物性を適切に反映させた詳細なシミュレーションモデルを構築した。その結果、ISO法で推算した口径よりも小さく、実用的な口径を得ることが出来た。本シミュレーションによる結果の妥当性については、第3章の検証実験にて確認を行った。また、本シミュレーションでは安全弁の口径を設計するだけでなく、実際のプロセス機器に接続している排ガスライン等の開放部の影響を考慮した系や、溶媒濃度を変化させた系などのケーススタディーを実施することで、反応暴走が発生しても機器破損に至らない様なプロセス設計を提案することも可能であり、技術的な適用範囲が広い技術を構築することが出来た。

第3章では、第2章の詳細シミュレーションの検証実験、ならびに暴走挙動における温度、圧力上昇の状況の把握や可視化を目的とした実験技術に関する研究成果について記した。本研究では、40mLスケールという小規模の実験装置に直接、安全弁を設置するという、これまで為されて来なかった実験装置を製作し、技術構築を行った。小規模での検証実験は、実験実施の容易性やコストの面で非常に有用である。但し、規模が小さいと断熱暴走を発生させるための試料容器や断熱制御システムの製作が難しく、また容器破裂や可燃性ガスが発生した場合の防護対策についても重要である。これらの各技術課題に対し、自作で各装置を製作することでアプローチを行い、危険な暴走実験を安全に実施可能な実験装置を開発した。実験結果は、第2章のシミュレーション結果と良く一致する結果を得ることが出来、詳細シミュレーションの結果を検証することが出来た。また、ISOや詳細シミュレーションの様な複雑な推算手法を用いずとも、本実験装置により直接的に必要な口径を推算可能であることも非常に有用な点である。更に、本実験装置はサンプル容器として耐圧ガラスを使用しており、暴走挙動の可視化が可能である。反応暴走中の温度における非凝縮性ガスの発生や液体の沸騰の様子を観測することが出来、また気液二相流が発生した場合の容器内の様子を観測することで、第2章で使用している均質流モデルを使用することの妥当性などを確認することが出来た。

第4章では、安全防護層において、最終的な被害低減対策として重要な項目である緊急避難に関する研究成果について記した。第3章では、安全弁によりプロセス機器の破裂を防護することで工場内の設備や従業員を守ることが主な目的であったが、第4章の毒性物質の拡散における影響は工場外へも及ぶ可能性があるため、工場外の近隣企業ならびに近隣住民を守ることが主たる対象となる。以前より、化学プラントでは、漏洩や爆発が発生した際の周囲への被害を予測するために影響度解析が実施されており、米国では環境保護庁（EPA）が、また英国では英国安全衛生庁（HSE）が重大事故防止のための規制を出している。日本国内においても消防庁が発行しているガイドラインに影響度解析の方法が記載されているが、一方でこれらの解析結果が緊急時対応に結び付けられている事例はあまり目にしない。米国のPSM規則や欧州のセベソ指令においても、近隣住民を含めた緊急時対応について、項目として織り込まれてい

るが、実際にどのような手法で行われるかということは、情報や論文としてもあまり目にすることが無い。そこで、本研究では、毒性物質が漏洩したことを想定した緊急避難支援システムの構築検討を行い、迅速かつ円滑な緊急避難の実行を実現するため、誰でも容易に使用が可能で、同様の結果を得ることができる様な拡散範囲予測システムを構築した。拡散範囲を予測するための計算モデルは、容易に操作できるように風速や大気安定度をインターネットで自動取得出来るように作りこみ、インプットパラメータを漏洩速度のみとした。また、3時間後までの大気条件を予測して拡散範囲を事前に推算する機能を追加したことにより、大気条件の経時変化に伴う避難範囲の変化へ柔軟に対応し、円滑な緊急避難を可能とすることが期待される。

第5章では、第4章までの研究成果を総括するための章である。化学プラントの安全に関して管理すべき項目は、PSM 規則のエレメントのように様々な項目があり、各エレメントを継続的に高いレベルで維持し続けることが安全性を保つために必要であると考えられる。但し、その様な取り組みを継続できていたとしても、事故が無くなることはないかもしれない。そのため、あらゆる事象が発生した場合でも、安全防護層の考え方で、未然防止対策ならびに事後対策という防護層を張り巡らせ、事故に至る可能性を少しでも低減することが有効であると考えられる。本研究では、安全弁設計技術と緊急避難対策という2つの事後対策に関し、既存の確立された技術を応用した研究を行い、化学プラントの安全性の向上を目指した。両研究共に、社会実装を見据えたケースワークとして取り組み、その有効性について確認することが出来たため、本研究成果を用いて、広く安全対策の検討へ役立てられることを期待する。

目次

第1章 化学プラントにおける安全管理の現状と安全工学的研究の取り組み	1
1.1 国内外の化学プラントにおける安全管理の現状	2
1.1.1 米国における取り組み	2
1.1.2 欧州における取り組み	5
1.1.3 国内における取り組み	7
1.2 化学プラントにおけるリスク評価について	8
1.2.1 化学プラントに潜在する危険源の抽出	9
1.2.2 事故発生確率の推算	12
1.2.3 事故発生時の影響度の推算	13
1.2.4 許容リスクレベルと安全対策	15
1.3 化学プラントに潜在するリスクに対する安全対策	17
1.3.1 未然防止対策—熱評価	22
1.3.2 未然防止対策—プロセスシミュレーション	26
1.3.3 事後対策—安全弁設計	28
1.3.4 事後対策—影響度評価	34
1.4 本研究の目的	36
第2章 反応暴走に対する防護技術の構築：詳細モデルシミュレーション	37
2.1 ISO 法による安全弁設計	37
2.2 プロセスシミュレータを使用した詳細モデルの構築	53
2.2.1 モデルプロセス	54
2.2.2 マスバランス	55
2.2.3 反応速度解析	56
2.2.4 反応熱	57
2.2.5 反応暴走解析結果と妥当性の検証	59
2.2.6 ACM への ISO モデルの組み込み	60
2.2.7 Aspen Dynamics への ACM の組み込みと計算方法の設定	63
2.2.8 詳細モデルにおける過渡現象の数値処理	68
2.3 ケーススタディー	70
2.3.1 滞留量の変化を考慮しない場合 (ISO モデルとの比較)	72
2.3.2 滞留量の変化を考慮した場合	74
2.3.3 安全弁の設定圧を変化させた場合	76
2.3.4 排ガスラインを考慮した場合	77
2.3.5 溶媒の組成を変化させた場合	80
2.3.6 排ガスラインのみを設置した場合	82
2.4 まとめ	83

第3章 反応暴走に対する防護技術の構築：暴走挙動検証実験	85
3.1 小規模実験装置の製作	85
3.1.1 サンプル容器の製作	87
3.1.2 断熱制御システムの製作	89
3.1.3 加熱用ヒーターの製作	93
3.1.4 周囲防護用の密閉容器の製作	96
3.1.5 安全弁の選定	98
3.1.6 可視化装置の設置	99
3.2 実験装置の性能評価	100
3.2.1 蒸気圧測定	100
3.2.2 上部金属配管部分の気積の測定	101
3.2.3 サンプル容器における熱損失の検討	101
3.2.4 大規模実験との比較	112
3.3 安全弁からの吹き出し実験	116
3.3.1 サンプル	116
3.3.2 実験条件	116
3.3.3 実験手順	117
3.3.4 実験結果および解析	119
3.3.5 シミュレーション結果との比較	123
3.4 まとめ	129
第4章 毒性物質漏洩時の緊急避難支援システムの構築	130
4.1 国内外における緊急避難時対応の状況	130
4.2 緊急避難支援システム構築のコンセプト	132
4.3 緊急避難支援システムの概要	134
4.3.1 計算に必要な情報の収集	136
4.3.2 拡散計算	138
4.3.3 毒ガス濃度の閾値の設定および拡散範囲の表示	139
4.3.4 避難範囲、隔離範囲の設定	140
4.4 未来の避難距離の推算	141
4.4.1 異種パラメータの正規化	141
4.4.2 クラスタ分析	142
4.4.3 緊急避難距離の推算	143
4.4.4 推算結果の妥当性検討	145
4.5 ケーススタディー	149
4.6 まとめ	156
第5章 総括	158

謝辞	161
参考文献	162
付録	
付録 1：安全弁口径推算詳細モデルシミュレーションコード	181
付録 2：暴走挙動検証実験装置仕様および実験の様子	199
付録 3：毒性物質漏洩時の緊急避難支援システムの VBA コード	217

第1章 化学プラントにおける安全管理の現状と安全工学的研究の取り組み

化学物質は、基礎化学品、石油化学品、情報電子化学品、農業化学品、精密化学品、医薬品、エネルギー材料等、種々の分野において幅広く活用され、人々の暮らしを豊かにすることに貢献している。しかし一方で、化学物質は、火災、爆発危険性、健康有害性、環境影響を及ぼす危険性を有しており、研究開発、製造、貯蔵、流通、消費、廃棄に至る全ライフサイクルにおいて、その取扱い方を誤れば、甚大な影響を及ぼす恐れがある。また、化学物質を取り扱う化学プラントは、規模が大きいプロセス、運転が複雑なプロセス、系内の温度圧力が非常に高いプロセス、反応性が非常に高い物質を取り扱うプロセスなど、多岐にわたり、そのプロセスに潜在する危険性は様々である。したがって、それらのプロセスを安全に運転するためには、化学物質の性質やプロセス機器の機械的な特徴を適切に捉え、プロセス制御や人による運転操作等の異常を想定したリスク評価を実施し、脆弱部に対する安全対策や有事における緊急操作、緊急避難等について、事前に取り組むことが重要である。

これまでも安全確保のための懸命の努力は為されてきたが、化学プラントの事故は依然として発生している。また、重大事故に至っては、工場内のみの災害にとどまらず、近隣企業や近隣住民を巻き込む様な被害を及ぼし、社会的にも重大な問題として取り上げられている。事故の未然防止は、既存の安全技術だけで全て抑制することは難しく、これまでの経験や事故要因の解明等を通して、化学物質が持つ危険性や化学プロセスがもたらす異常状態を初めて知りうるものが依然として有るため、様々な事故要因や発生事象を常に学びながら、安全技術を高めていくことを継続しなければならない。また、安全を担当する部署の技術構築だけではなく、安全に関するスタッフ教育や専門家の人材育成、製造課の安全レベルの向上、会社の組織風土やマネジメントシステムなども、安全性を確保するために必要な要因と挙げられると考えられる。

しかしながら社会環境を鑑みると、従来からも指摘されている項目として、熟練者の減少や設備の老朽化、プラントの自動化・安定化による危険経験の機会の減少や人材省力化による日常業務の増加により安全へ避ける時間が限定されている、少子化や化学プラントに興味を持つ若い世代の人材の減少、価値観の多様性の広がりによる組織活動の縮小といった社会的変化といったものがあり、実際に現状として現場の安全性の低下に繋がる要因となっていると考えられる。また、近年では、AI・IoT技術が化学プラントや製造現場へ導入されるケースが少しずつみられており、新しい時代への技術的な対応も必要であり、また技術以外の部分でも、時代格差が技術伝承のためのコミュニケーションの障壁になっていたり、就業時間内での業務濃度の増加やテレワーク等の働き方の多様化により、直接的にコミュニケーションを取る時間が減少したりという現状もある。更に近年はコロナウイルスが猛威を振るい、出社する人数は最低限で抑えたプラント運転を継続し、生産を停止させない様に最大限の努力が為されて来たが、これはこれまでの技術やコミュニケーションの貯金により乗り切れたものであり、もしこの状態が長期化、常態化してしまえば、プラントの安全操業を継続することは難しくなってしまうのではないかと考えられる。また、海外の化学企業との競争の激化、中国や中東の大型石化の成熟により、汎用品の製造については競争力が低下し、高付加価値な機能商品で国内プラント

の製品の商品価値を保つことが余儀なくされているが、特殊な設備になればなるほど、プラントに特有な危険性が潜在してしまうことになり、その危険性を顕在化させることがない様に安全技術も同時に高度化していくことが重要である。以上の様な、様々な時代背景やそれに伴う人や技術等の変化が安全性確保の妨げとなる可能性が考えられるが、如何に対応していくかが今後、より問われることになるのではないかと考えられる。

1.1 国内外の化学プラントにおける安全管理の現状

化学プラントは、人々の生活を豊かにする化学製品を製造する一方で、その製造設備から排出される化学物質による大気汚染、土壌汚染、水質汚染といった環境被害や、プロセスが異常に陥った結果、爆発、火災、毒性ガスの漏洩拡散といった事象が発現し、これまでも数多くの人、物、環境への影響・被害を経験し、現在に至っている。それら過去の教訓から、化学プラントの現場では「安全第一」の文字が所々に掲げられているが、安全性を確保し続けることは決して簡単なことではなく、依然として化学プラントにおける事故は後を絶たない。安全を確保するためには、安全に関する法律・規制があったり、自主的に安全性を確保するためのマネジメント体制や組織風土があったり、また、それら社会的、組織的要素に加え、安全工学の分野における技術的な研究ももちろん必要であり、それら全てを結集して、安全性を確保し続けることが必要である。ここでは、化学プラントの安全管理の現状として、欧米および国内における安全に対する法律・規制や、それに関する取り組み状況について、歴史的な背景を踏まえ、簡単に纏めた。

1.1.1 米国における取り組み^{1)~7)}

米国では、1984年にインドのボパールで発生したメチルイソシアネートの漏洩事故を契機に、米国化学工学会（AIChE: American Institute of Chemical Engineers）の主要17会員企業が働きかけて、翌年の1985年に化学プロセス安全センター（CCPS: Center for Process Safety）が設立された。当センターは、プロセス技術および管理手法を発展させ、プロセス安全技術の支援および情報提供により、重大なプロセス災害を防止することを目的としたものであり、1989年にいち早く、CCPSオリジナルのプロセス安全マネジメントシステム（CCPS PSM Process Safety Management）を発表した。その後、1992年には、米国労働安全衛生局（OSHA: Occupational Safety and Health Administration）がプロセス安全マネジメント法規（OSHA PSM）を発行し、米国の法規制として企業の製造活動における安全管理体制が強化された。このOSHA PSM規則は、米国企業で広く実行され、プロセス安全のパフォーマンスを改善するものとして、長年に渡り活用されてきた。しかしながら、プロセス安全マネジメントシステムを導入した後は、多くの企業でこのマネジメントシステムが形骸化し、様々な事故調査では、マネジメントシステムの実質的なパフォーマンスが不十分なレベルであることが示唆された。プロセス安全マネジメントシステムが低迷したと考えられる代表的な項目を以下に示す。

- ・法律を守ってさえいれば良いという風潮になり、法律で要求されていないことは実施する必要がないと考えられるようになった
- ・労働災害の方がプロセス災害よりも件数が多いため、労働災害へ対応策を打ち、災害の発生件数が少なくなれば、工場全体の安全性が向上してきているという錯覚を起こした
- ・プロセス安全マネジメントシステムは、大企業が大企業のために作成したシステムであり、中小企業は実施することが能力的に困難である
- ・プロセス安全マネジメントシステムは、各製造現場で個別に実践されており、企業組織全体として運用するシステムとはなっていない
- ・プロセス安全マネジメントシステムは、一度実施されるプロジェクトの様なものになっており、継続的に実施されるシステムとはなっていない
- ・監査にかかる費用が高く、表面化している問題にフォーカスしており、潜在的な問題を抽出することが出来なくなっている
- ・経営層がプロセス安全マネジメントシステムを理解しておらず、リスクに基づく意思決定が出来ていない
- ・技術者の育成カリキュラムにプロセス安全が組み込まれていない

これらの項目に関しては、機械産業が発達したことによるプラントのオートメーション化に伴い、必要人員が最小化され、一人当たりの業務量が多くなったことや、企業としても利益を優先した製造活動を選択するといったことが背景にあるのではと考えられる。また、これらの項目のいくつかに関しては、日本企業でも依然として当てはまる項目であると考えられ、改善が必要であると考えられる。

このような現状を改善するために、CCPS ではこれまでのプロセス安全マネジメントシステムの内容を是正し、工場における潜在危険性は事故の発生件数ではなく、潜在リスクとして認識すべきであることや、潜在リスクを顕在化させないためには、リスクを適切に測り、抑制するための安全対策を講じるための技術力や安全文化が必要であると考えた。更には、これらの活動が一度きりで終了することがないように、活動のパフォーマンスを測定し、組織全体としてサイクルを回し、安全活動のマンネリや安全文化の腐敗を妨げる様な仕組みづくりを考えた。以上のコンセプトを織り込んだシステムとして、2007年にリスクに基づくプロセス安全マネジメントシステム（RBPS PSM: Risk Based Process Safety）が出版されている。表 1-1 に各 PSM の要素（エレメント）を示した。

表 1-1 CCPS PSM、OSHA PSM および RBPS PSM のエレメントの比較^{1), 4)}

RBPS エレメント	オリジナル CCPS PSM エレメント	OSHA PSM/EPA RMP エレメント
プロセス安全を誓う		
プロセス安全文化	説明責任：目的とゴール	-
規範の順守	標準、規約、法規	プロセス安全情報
プロセス安全能力	プロセス安全知識の強化	-
従業員の参画	-	従業員の参加
ステークホルダーとの 良好な関係	-	-
ハザードとリスクを理解する		
プロセス知識の管理	プロセス知識と文書化	プロセス安全情報
ハザード同定、リスク解析	主要プロジェクトの レビュー、設計手順、 プロセスリスク管理	プロセスハザード解析
リスクを管理する		
運転手順	訓練と実績、 ヒューマンファクター	作業手順書
安全な作業の実施	-	作業手順書、火気工事許可
設備資産の健全性と信頼性	プロセスと設備の健全性	機器の健全性
協力会社の管理	-	協力会社
訓練と能力保証	訓練と実績、 ヒューマンファクター	訓練
変更管理	変更管理	変更管理
運転準備	-	運転前セーフティーレビュー
操業の遂行	-	
緊急時の管理	-	緊急時の対応計画
経験から学ぶ		
事故調査	事故調査	事故調査
測定とメトリクス	-	-
監査	監査と是正活動	コンプライアンス監査
マネジメントレビューと 継続的改善	-	-

従来の OSHA PSM 規則にない項目として、RPBS PSM では、プロセス安全文化、プロセス安全コンピテンシー、ステークホルダーとの良好な関係性、安全操業の追求、安全活動効果の測定とメトリクス、マネジメントレビューと継続的改善といった 6 つの項目があり、これらは、従来の OSHA PSM に、自主管理の仕組みを付加したものであると言える。

OSHA による PSM 規則は、工場の敷地内における安全性の取り組みを強化するものであり、敷地外については、米国環境保護庁 (EPA: Environment Protection Agency) が管理しており、1996 年にリスク管理プログラム (RMP: Risk Management Program) が発令され、規則がより強化された。RMP においては、保有量が多い危険性物質に対し、ワーストケースおよび発生することが考えられる様な漏洩シナリオを想定し、周囲への毒性ガスの拡散や、可燃性ガスの爆発、火災といった被害影響を見積もるものであり、その影響が居住地に及ぶ場合には、そのプラントについては、より厳格な安全対策が必要とされるという規制が課されている。また、1984 年のボパールの事故を受け、1986 年に緊急時計画および市民の知る権利法 (EPCRA: Emergency Planning and Community Right-to-Know Act) が制定され、有害性物質を取り扱う企業に対し、有害性物質の種類や性質、最大貯蔵量や貯蔵方法、またそれらの物質が漏洩した場合などを含め、全て国に報告する義務を課している。また米国では、企業や医療関係者だけでなく、住民や地元自治体の代表者などの様々な分野の人達により緊急時対応委員会を構成し、緊急避難の説明会や訓練などを活発に行っており、更に、インターネット上で有害性物質の保有量等の情報が開示されており、誰でも閲覧することが可能である。しかしながら、2001 年 9 月 11 日の米国における同時多発テロを受けて、情報開示の在り方を見直す動きがあり、現在では情報開示に制限が掛けられている。

1.1.2 欧州における取り組み⁵⁾⁻¹¹⁾

欧州では、1976 年にイタリアのセベソで発生したダイオキシンの漏洩事故を契機として、危険有害物質の事業場外の放出を伴う大規模産業災害を防止するとともに、災害発生時の人および環境への被害を最小限に留めることを目的とした法令であるセベソ指令 (Directive 82/501/EEC) が 1982 年に発令された。その後、1984 年の米国ユニオンカーバイド社のインド・ボパールの事故をうけて最初の改正 (Directive 87/216/EEC) が 1987 年になされ、技術的に不正確な部分の修正および特定の毒性物質の規定数量を引き下げが行われた。2 回目の改正 (Directive 88/610/EEC) は、スイス・バーゼル市の医薬会社サンド社のライン川汚染事故を受けて、1988 年に修正された。さらに、セベソ指令は全面的な見直しが行なわれ、これまでのセベソ指令の改正版としてではなく完全に新しい内容のものとして 1997 年にセベソ II 指令 (Directive 96/82/EC) として発効された。

2012 年には、セベソ III 指令 (Directive 2012/18/EU) が発令され、現在、化学品や石油化学品、倉庫、金属精錬等の産業部門約 12,000 施設が対象となっている。セベソ III 指令の改正では、異常気象によるリスクを取り扱うことや、CLP 規則 (物質/混合物の分類・表示・包装に関する欧州議会および理事会規則: EU Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures, Regulation (EC) No. 1272/2008) における化学物質の分類変更を反映させるとともに、大規模事故災害の防止および情報公開を強化した点が主な変更内容である。セベソ II

指令は全 26 条からなっていたが、セベソ III 指令は条項が増え全 34 条で構成されている。これらの全 34 条は、米国 PSM の様なエレメントではなく、目的 (第 1 条)、スコープ (第 2 条)、定義 (第 3 条) といった項目も含まれるため、主要な条項について簡潔に以下に示す。

第 4 条：危険物質による大規模災害の評価

リストに規定されている物質およびそれと同様の危険性を有する化学物質が規定数量を越えて貯蔵されている場合は、通常時および異常時において起こり得る漏洩シナリオを想定し、大規模災害が発生した際に、人、設備および環境へ及ぼす影響を評価しておく必要がある。

第 8 条：重大事故防止指針

運転員における業務の本来の目的や行動の原理、役割や管理責任を含む重大事故防止指針を作成し、継続的に重大事故に繋がる危険性物質の管理を遂行し、高いレベルでの安全レベルを維持することが重要である。

第 9 条：ドミノ効果

重大事故発生時に地理的に近接している設備へ影響が拡大することを防止するため、影響が拡大する可能性のある設備を特定し、行政当局および近隣の工場間の情報交換を促進させることを規定したものであり、セベソ指令 II で新たに加えられたものである。

第 10 条：セーフティレポート

危険物質を大量に取扱っている大規模危険施設の事業者に対し、危険物の取扱量、立地、大規模事故の発生シナリオの特定、重大事故防止方針(MAPP: Major Accident Prevention Policy) および安全マネジメントシステムの実行状況をセーフティレポートとして纏め、管轄当局へ提出することを規定したものである。

第 12 条：緊急時計画

大規模災害が発生した際の、工場内外における緊急時対応ならびに緊急避難に対する計画を作成し、必要な情報を管轄当局へ提出することを規定したものである。具体的な項目としては、工場内外における被害の軽減対策の策定やドミノ効果による被害拡大の見積もり、近隣企業、近隣住民の避難のために必要な情報を避難行動計画へ役立てること、またそれらを使用して、防災訓練の実施や対策の見直し等を行うこと等である。

第 13 条：土地利用計画

土地利用計画において、重大事故を防止することと、重大事故による人および環境への影響を局限化することを考慮しなければならないとされており、新設プラントの場所を決定する際、既存設備において危険性物質の量が増加したりして危険性が増加する場合や、新しく輸送ルートや消費活動が行われる場合等にこの土地利用計画を適用する必要があるとされている。また、この項目は 1984 年のインド・ボパール事故を受けて新たに規定されたものであり、危険施設

と居住区域、公共区域、自然環境区域との間に適切な距離を確保することを考慮すべきと規定している。

第 14 条：公共への情報開示

重大事故が発生した際にその影響を受ける可能性のある地域住民に対し、安全確保のための手段ならびに避難行動に対する情報を提供することを規定したもので、一般公衆に対する情報開示が強化された。

第 18 条：重大事故報告システム

重大事故が発生した場合に、事故情報の共有化し、分析結果を安全技術の向上に役立てるために報告システムである MARS(Major Accident Reporting System) を規定している。なお、重大事故報告は欧州連合の研究機関であるイタリアの JRC(Joint Research Center)の中の重大事故局 (MAHB: Major Accident Hazards Bureau)に集められ一元管理される。旧指針では重大事故の定義が曖昧であったが定義が明確化された。

1.1.3 国内における取り組み¹²⁾⁻¹⁶⁾

国内の安全関係の法律としては、保安四法と呼ばれる、消防法（1948 年）、高圧ガス保安法（1951 年）、労働安全衛生法（1972 年）および石油コンビナート等災害防止法（1975 年）があり、化学プラントにおける製造、貯蔵、消費といった行為および取り扱い設備に対する保安・安全を促進、管理するための法律として存在している。欧米が、ボパールやフィリックスポローといった事故を契機に法律化を取り進めてきたことと同様に、国内でも高圧ガスの爆発事故や、化学物質の漏洩事故を契機に法整備が為されてきた。例えば、高圧ガス保安法については、1917 年から 1922 年までの 6 年間で 17 件の高圧ガスに関する爆発事故が発生し、死者 23 名、傷者 36 名もの死傷者が発生したことから、圧縮瓦斯及液化瓦斯取締法が 1922 年に制定された。その後、1951 年に高圧ガス取締法に全面改正され、更に 1997 年に高圧ガス保安法と改正された。また、国内の石油コンビナートに関する法令としては、1974 年 12 月 18 日に発生した岡山県倉敷市三菱石油水島製油所重油流出事故、1975 年 2 月 16 日に発生した三重県四日市市大協石油四日市製油所タンク火災等の石油コンビナート災害を契機として、危険物・高圧ガスが大量に集積している石油コンビナート等に係る総合的な防災体制の確立を図るため、1975 年 12 月に石油コンビナート等災害防止法が制定された。また、石油コンビナート等災害防止法の施行に伴い、消防法も一部改正され、特定の製造所等の設置又は変更の許可を受けた者は完成検査前検査を受けなければならないこと、一定規模以上の屋外タンク貯蔵所の所有者等は保安に関する検査を受けなければならないことが義務づけられた。

このようにして、法規制によるコンビナート地区の保安・安全の強化が始まったが、この保安四法は、複数の法令を複数の省庁がそれぞれに所管している状況が今でも続いており、統一的な管理システムとして規制することが難しく、化学物質の規制法令は仕様規定で規定される時代が長く続いた。同様のことが過去の英国でも起こっており、当時の英国では、安全衛生に関する法規は、関係 5 省庁、7 監督機関が管理している状態であった。この状態は、法体制が

非常に煩雑で、新たな法律が絶えず必要になり、現場の安全衛生という本来の目的が達成されていないとして、1972年のローベンス報告において、行政機関を統一し、保安体制も仕様規定から性能規定へと転換されている。国内では、1999年5月から石油コンビナートに係る保安四法の合理化・整合化促進に関する実務者検討会において保安四法の更なる合理化・整合化について検討が為された。これは石油コンビナートに係る部分について、近年の技術の進歩等を踏まえ、安全性を損なわないことを前提として、検査周期の延長、検査主体の相互乗り入れの促進、検査方法の改良等保安四法の更なる合理化、整合化を図る余地がないかを検討し、検査等に伴う負担の軽減を図ることが目的である。日本国内では、1980年代の第二次臨時行政調査会の提言等を経て、規制緩和という大きな流れの中で、保安四法の基準の統一や重複排除などの整合性を図ることや、これまでの事前規制型の行政から事後チェック型の行政に大きく転換する活動が為されている。2000年11月に検討報告書が出されたが、その後も検討は継続されており、今日に至っても依然として見直しの余地が指摘されている状況である。また2017年4月には、新認定事業者制度が創設され、スーパー認定事業者制度ならびに自主保安高度化事業者制度が作られ、連続運転期間を最大8年間とすることが出来ることや、許可不要な警備変更範囲の拡大といったインセンティブを受けることが可能である。このように、法の在り方を見直しながら、現場の保安を確保するための取り組みが為されている。

このような法規制の歴史、法律の整合化や性能規定への転換などの変遷があり、現在の形に合った規制への取り組みが継続して為されているが、仕様規定で安全性を担保してきた時代が長かったために、現在使用されている自主保安という言葉の中で、体系的なリスクマネジメントが各企業で為されているかという点、疑問があるところである。現在の規制緩和という流れの中では、今後、法的にRBPSの様な体系だったマネジメント体制を政府が要求することはないのではと考えられ、その場合は各企業で自主保安の枠組みの中で、抜けなくリスクを管理するための仕組み作りを行っていく必要があると考えられる。近年では、化学や石油精製等の各会社において、CCPSのRBPS等に倣ったリスクマネジメントの体制に関する検討が為され、既に構築して運用が開始されている会社もあり、今後の展開が注目される場所であるが、事故はいつ発生するか分からないという確率論の中で考えれば、リスク管理として不足が生じている項目について、整備すること・安全性を向上させることは急務ではないかと考えられる。

1.2 化学プラントにおけるリスク評価について

化学プラントを安全に操業するためには、各国および各企業における安全管理体制のもと、化学プラントに潜在するリスクを適切に抽出し、管理し続ける必要がある。そのために、化学プラントでは、既存プラントの通常運転時のみならず、非定常操作時や設備変更時、また新設プラントの設計時などにおいて、リスク評価が広く行われている。既存プロセスでは、定期的にリスク解析結果をレビューし、現状認識している危険性を共有したり、課題として残されているリスクへの対応を実施したりことにより、安全性の維持及び向上を図ることが必要とされる。また、製造現場では、プロセスは能増や原単位向上のため、改造が為される場合があり、その際に、既存のリスクが顕在化しやすくなったり、新たなリスクを創出したりする可能性があるため、プラントの変更管理時にもリスク評価を行う必要がある。プラント新設時には、予

め設計段階でプロセスの危険性を想定し、その危険性が発現しない様にプロセスを設計したり、発現したとしてもプロセスに大きな変動がない段階で回復操作を行ったり、緊急停止措置によりプラントを安全に停止したりするための検討を行うことが重要である。更に、化学プラントにおける実情として、運転員やスタッフは異動や退職などに伴い、人材が入れ替わることも多いため、プラントの設計思想や安全思想を教育、伝承することが重要であり、リスク評価についても、一度実施したので終わりというわけではなく、数年おきに全系を繰り返し解析・評価を行いながら、プロセスの理解の深化や安全対策の改善に努め、安全操業を継続することが重要である。このように、プラントの設計段階から、運転、改造、または運転スタッフの入れ替わりなど、プラントのライフサイクルにおいて、定期的にリスク評価を実施する必要がある。

リスク評価を行う際の手順は、一般的には、化学プラントに潜在する危険性を抽出し、その危険性が発現して事故に至る確率を推算し、また一方で、事故が発生した際の影響度の大きさを推算する。これら発生確率と影響度を掛け合わせたものがリスクという概念であり、推算したリスクが社会的に許容可能な範囲のリスクであるか否かを判断し、必要に応じて安全対策を講じるという一連の流れが、一般的なリスク評価の流れである。

1.2.1 化学プラントに潜在する危険源の抽出^{5), 12), 17)~19)}

事故を未然防止したり、事後対策により減災処置を行ったりする場合でも、まずはその前提条件となる、プラントのどこで何が起こるかということを適切に想定しておくことが必要である。プラントに潜在する危険源の抽出方法としては、良く知られている手法として what-if 解析、FMEA や HAZOP などがあり、それ以外にも数多くの解析手法が提案され、使用されている。また、以前は定常状態のリスクアセスメントのみが主に実施されていたが、近年は非定常作業による事故が頻発したこともあり、スタートアップ、シャットダウン、緊急停止操作時等の非定常時のリスクアセスメントも重要視されている。以下に、代表的な解析方法である what-if 解析、FMEA および HAZOP について各手法の概要、思想および実施の際の注意点について記す。

what-if 解析

what-if 解析は、DuPont 社が最初に提唱した検討方法と言われており、「もし、ポンプが停止したならば」、「もし、この制御系が故障したならば」、「もし、運転員が間違っこのバルブを開けたら」等のように、「もし～ならば」という問いかけによりプロセスにおける異常状態や危険性を想起し、ブレインストーミングの形でプロセスの挙動を推測し、それが最終的に危険な事象に繋がるか否かを解析するという潜在危険の抽出に使われる。この解析方法は、日常生活でも身の回りの危険性等を想定する手法として何気なく使用されている手法であり、馴染みが深いため、プロセスのリスク評価としても非常に取り組みやすい手法である。解析時には、解析対象の設計図面をもとに解析チームのメンバーそれぞれが関心をもった事柄につき問題提議を行い、検討を進めるといった方法で取り進め、解析チームは、設計や運転に豊富な経験を有するプロセスエンジニアや運転員、制御や計装、機械に詳しい技術者や安全の専門家などの様々な専門分野の技術者を加えた複数人で構成する。解析結果は、検討範囲、what-if の質問

事項、質問への回答、改善指摘等をまとめ、改善計画書を作成し PDCA を回すことで、危険性の抽出から対策までを実行することが可能である。但し、what-if 解析は、問題提議の部分は解析者の思い付き、経験などに左右されるため、提議された問題に偏りがあつたり、抜けがあつたりといった具合に網羅性に問題があるとされている。その問題提議の部分を改良したリスク解析手法として、FMEA や HAZOP などの手法が開発されたという経緯がある。

リスク解析手法はいずれの手法に関しても言えることであるが、抽出した危険シナリオは、すべて文書化しておくことが重要である。また、what-if 解析に参加したメンバーは一時的には危険シナリオを正確に記憶することが出来ているが、解析から時間が経過すると正確な意味が忘れ去られてしまい、また、解析に参加していないメンバーにはしばしば難解な表現で記されていることがあるため、危険シナリオについては、誰が見ても同じ解釈が出来るように、機器番号や計器のタグナンバーを明記し、分かりやすく文書として残すことが重要である。

FMEA (Failure Modes and Effects Analysis)

FMEA は、電気、電子、通信、航空、宇宙産業等の大規模かつ複雑なシステムの信頼性解析に使用された体系的な解析手法の一つである。1970 年代にアメリカで実施された原子力発電所の定量的リスク解析において FTA、ETA とともに導入され有用性が認められたあと、化学産業分野においても定性的な評価手法として利用されるようになった。化学プロセスの安全性評価においては、機械による自動操作や運転員による操作を対象とするため、機械の部品レベルの故障だけでなく機器レベルの故障や運転員の誤操作を加えた故障モードを設定して解析を行う。組立加工、樹脂の成型加工、製品の充填、出荷システムの様に、装置産業の趣が強い化学プロセス等は、HAZOP の様に流体のずれに着目した解析よりは、FMEA の方が評価し易いと考えられる。FMEA では、対象とするシステムの一つの機器を選択し、その機器に考えられる故障モードをすべて挙げるところから解析を開始する。また、運転員が操作を行う場合は、誤操作について想定する。ここで、運転員の誤操作については、これまで誤操作をしたことがない、周囲に気付きが多くあるために誤操作することは考えられないといった理由等により、解析時に誤操作を挙げないことが良く見られるが、リスク評価を実施する上では、どのような誤操作をした場合に危険性が発生するかを体系的に纏めることも目的の一つとして含まれているため、想定される誤操作については須らく挙げるべきである。FMEA の解析結果を纏めるワークシートとしては、what-if 解析と同様に、機器の故障モード、システムへの影響、現状の対策、追加対策・検討事項等を項目として纏める。what-if 解析で「もし～ならば」の部分に網羅性を持たせるために、機器の故障モードを想定したという関係性にあり、いずれの方法もプロセスにおける異常の原因を出発点とした解析手法である。この異常の原因の想定には、機器や部品の特定方法や、各機器・部品の故障モードを抜けなく洗い出すための手段については、HAZOP のガイドワードの様な形で準備されているわけではないため、機械、電気、化学等の異なる専門家によりチーム編成を編成したり、機器故障データ集の故障モードの種類や過去の経験事例を活用したりし、想定抜け落ちをなくすことが必要である。

HAZOP (Hazard and Operability Analysis)

HAZOP は、英国 ICI(Imperial Chemical Industries) 社が自社の安全評価を行うために、1960 年代前半に開発した定性的評価法である。ICI 社による HAZOP 手法の発表は 1974 年であったが、その後、HAZOP 手法の汎用化が図られ、1977 年に実施マニュアルが発行された。現在実施されている HAZOP の多くは、このマニュアルをもとにしており、開発から 40 年以上が経った現在においても、世界で最も普及している解析手法として活用されている。当初は定常運転状態のプロセスの異常を想定したものであったが、後にバッチ HAZOP や非定常 HAZOP といったものが開発された。海外の技術パッケージの中には HAZOP の解析結果が含まれていることも多く、また、国によっては、HAZOP の実施が義務付けられている国があり、技術パッケージの中に HAZOP 解析の結果の情報を含めなければならない場合があるほどに、世界的に浸透している解析手法である。しかし、海外ではこのように非常に浸透している方法ではあるが、国内では石油精製のプラントでは良く使用されているということを聞くが、化学プラントでは HAZOP までは実施していないプラントも多く存在する。これは、あるプラントで実施した HAZOP の結果を、他のプラントで評価を実施する際に雛型として展開可能かというところが、現場で普及している差という面で、一つ要因としてあるのではないかと考えられる。また、これまで多くのプラントについてリスク評価を実施してきた経験では、あるずれを想定し、その原因を演繹的に推算するという HAZOP と、ある原因を仮定して、そこから帰納的に異常事象を推測していくという what-if や FMEA を比較してみると、帰納的な思考を幼少期から繰り返し行っている日本人には what-if や FMEA の方が、解析時の思考の負担が小さく、実施しやすい様に感じる。また一方で海外の技術者に聞いたところによると、FMEA よりも HAZOP の方が取り組みやすいということからも、思考方法の習慣が解析のし易さに関与しているのではないかと考えられる。

HAZOP は、プロセスの設計内容を、安全性及び運転操作性の観点からチェックし、潜在危険がないかどうかを確認する手段として、近年多くのプロセスに適用されている。HAZOP は、潜在危険性の特定に抜け落ちをなくし網羅性を高めるため、ガイドワードとプロセスパラメータとの組み合わせにより、想定される「ずれ」に着目し、その原因及びプロセスへの影響を推測し、また考えられている安全対策の妥当性の確認、必要な調査検討項目や追加の安全対策等が洗い出される。解析に多くの時間が必要であるが、それだけにプロセスの潜在危険性を見落とす可能性が少なく、極めて有効な解析手法である。しかしながら、実際に解析を実施してみると、HAZOP では異常の原因の同定が難しい、つまり、着目しているノード外から及んでくる異常については原因から抜けてしまうことが多いということが言えるのではないかと考えられるため、その部分に関しては、帰納的な解析方法の方が危険性として抽出可能ではないかと考えられる。危険性の抽出事象に関しては、各解析手法で一長一短があると考えられるため、プロセスの特徴に応じて、どの手法を選択するか、または併せて使用するかといったことも考える必要があるのかもしれない。

1.2.2 事故発生確率の推算²⁰⁾⁻²⁴⁾

化学プラントにおいて、HAZOP や what-if が広く実施されており、現状の安全対策の確認や追加の安全対策に関する議論が行われ、安全対策への設備投資が行われるが、HAZOP や what-if は定性的な解析であり、追加の安全対策の要否については、実は評価者の感覚により行われているものである。より合理的で根拠を持った安全対策とするためには、事故の発生確率を推算し、現状のプロセスの危険性が高いのか、また追加の安全対策の効果が大きいのかといったことまで確認することが重要であると考えられる。ここでは、事故の発生確率の推算方法として代表的な手法である FTA および ETA について、各手法の概要、思想および実施の際の注意点について記す。

FTA (Fault Tree Analysis)

FTA は、1961 年に米ベルテレホン研究所で開発された手法で、現在では、電気、機械、化学、航空、宇宙、原子力等、幅広い産業分野で使用されている。FTA では、爆発、火災や化学物質の漏洩等の望ましくない事象を頂上事象として設定し、この事象が発生する原因を演繹的に考察し、それらの因果関係を理論的に整理してツリー状に表現したものである。頂上事象の確率を算出するために、OR または AND ゲートを使用して論理構造を組み、末端事象に機器の故障率やヒューマンエラーといった確率値を入力して計算を行うため、末端事象の確率値を設定することが必要となる。末端事象の確率値の設定については、自プラントの故障率データがあれば、それを採用することが最も適切であると考えられるが、一般的には故障率データを持っているプラントはほとんどないと考えられる。仮に、自プラントの故障率データを算出する場合でも、信頼性工学の知識や機器の故障モードの分類方法、また安全側故障、危険側故障、検知可能故障、検知不可能故障などの分類などが必要であり、また信頼できるデータが自プラントの記録として残っているかということも重要な要件であるため、自プラントの故障率データを推算することは容易なことではない。そこで、公表されている故障率データ集を使用することが一般的に行われている方法である。代表的な故障率データ集としては、CCPS (Center for Chemical Process Safety)、OREDA (Offshore & Onshore Reliability Data) の故障率データ集や Exida の Safety Equipment Reliability Handbook などがある。Exida に掲載されたデータは FMEDA 解析により推算した故障率であり、故障した結果が安全側か危険側かということは、使用する化学プラントにとってケースバイケースであると考えられるため、データを使用する際には注意が必要であると考えられる。CCPS および OREDA のデータは、実際のプラントで使用した機器の実績から成るデータ集であるため、より信頼性が高いと考えられる。但し、CCPS では、より使用環境が過酷な機器群を解析したものであり、保守的な確率値を得ていることも理解しておくことが必要である。また、原子力分野でも故障率については詳細な統計、解析が行われているが、使用している流体が水であり、屋内に設置された機器であるといった理由から、故障率が化学プラントのものよりもオーダー単位で低い値となっているため、これを化学プラントの解析へ使用する場合も注意が必要である。また、FTA では共通要因事象についても配慮する必要がある。具体的には、異常事象の原因となっている故障した機器がインターロック機器の役割も担っている場合、インターロックが必要な時には既に作動しない状態に

陥っているということを考慮した確率計算を行う必要があるということである。プロセスの安全性の脆弱部は、この共通要因事象になっている機器であることが良くあるため、確からしく計算を行い、追加の安全対策の要否について検討することが重要である。

ETA (Event Tree Analysis)

ETA は 1974 年に米国が原子力発電のリスク評価を行い、その結果が纏められたラスムッセン報告の中に ETA が使用されている。ETA は化学プラントにおいて、何らかの異常が発生した場合に、事故に発展するまでの過程を時系列的に考え、その途中に存在する安全対策の成功/失敗で分岐してシナリオを系統的に表現することにより、そのプラントの安全性を定量的に評価する手法である。ETA においても、初期事象ならびに安全対策の部分で、機器の故障率やヒューマンエラーの確率値を使用することが必要であり、上述の FTA で記載した通り、故障率の選定を適切に行うことが必要である。また、ETA では望ましくない事象が発生する確率値を定量的に計算することが可能であるが、FTA と異なり、共通要因事象は考慮せずに独立防護層のみを対象として解析をすることが多いため、実際には共通要因事象が多い化学プラントにおいては、FTA の方がより実態に即した解析結果を得ることが出来ると考えられる。

1.2.3 事故発生時の影響度の推算²⁵⁾⁻²⁹⁾

化学プラントにおける危険源を抽出し、事故に至る確率を推算した後に、その事象が周囲へ及ぼす影響度の大きさについて推算することも、リスク評価を行う上では必要となる。影響度を推算する手法は、1970 年頃に盛んに研究が行われており、当時は様々な推算手法が提案されていたが、近年ではいくつかの推算手法がオーソライズされ、その手法を使用して自動的に計算を可能とする影響度解析ソフトウェアが多数存在する。ここでは、代表的な影響度解析ソフトとして、ALOHA、TRACE および PHAST について記した。

ALOHA (Areal Locations of Hazardous Atmospheres)

ALOHA は、米国環境保護庁 (EPA) および米国海洋大気庁 (NOAA) により開発された無償公開の影響度評価ソフトウェアであり、可燃性物質の火災、爆発および毒性物質の拡散による影響度を評価することが可能である。1980 年代に NOAA が、化学物質のガス漏洩における受動的拡散モデルによる緊急対応用のプログラムとして開発し、1992 年に MARPLOT による地図上への描画機能が追加され、2006 年には可燃物質の火災・爆発を評価するためのモデルが追加され、現在では有償のソフトウェアと同等の解析精度、解析項目を有するソフトウェアになっており、世界中で広く使用されている。ALOHA に収録されている化学物質は約 1,000 物質であり、各物質の毒性濃度閾値として、PAC、AEGL、ERPG、TEEL の値も収録されている。ALOHA で解析出来ない項目として、高さ方向の計算が為されないことや、混合物の評価が出来ないことが挙げられ、これらの評価が必要となる場合は、有償のソフトウェアを使用することが必要である。これは、ALOHA は EPA の RMP を支援するためのツールとしての意味合いも強いいため、規定数量を超える大きな純物質の製品タンクが主な解析対象であり、地上での漏洩という前提条件での解析が容易に出来るようなソフトになっていると考えられる。

TRACE (Toxic Release Analysis of Chemical Emissions)

TRACE は、ALOHA と同様に可燃性物質の火災、爆発および毒性物質の拡散による影響度を解析するための影響度解析用ソフトウェアであり、SAFER SYSTEM 社が販売している有償のソフトウェアである。SAFER SYSTEM 社は、かつては DuPont の子会社であり、その後、1978 年に独立してソフトウェア会社として設立され、TRACE や Real-Time といった影響度ソフトの販売、コンサルティング業務を行っている。TRACE には、約 800 種類の化学物質のデータが内蔵されており、火災、爆発、毒性物質の拡散計算に必要なデータが予め収納されている。TRACE では、高さ方向の計算も行われるため、高所からの化学物質放出時の着地濃度の評価等に使用することが可能である。また、TRACE では混合物についても解析が可能である。化学プラントで取り扱っている多くの流体は混合物であり、プロセスから漏洩した際には混合物中の毒性物質の濃度に着目した解析を実施する必要があるため、非常に有用である。また、人への影響を推算するために、放射熱、爆風および毒性の吸引暴露被害におけるプロビット関数による評価も可能であり、更に地図をグリッドに分割して人口を入力し、各グリッドにおける死亡確率と人口を掛け合わせることで死亡者数を算出することも可能である。したがって、TRACE を使用することで QRA を実施することが可能であるが、複数の風向・風速を入力する機能や、死亡者数を自動的に算出する機能はなく、死亡確率と人口を掛け合わせて死亡者数を概算するというケーススタディーを、風向・風速ごとにシナリオファイルを作成して実施する必要があり、多大な手間を要する。TRACE は米国発のソフトウェアであり、米国では QRA は実施されていないことから、QRA を効率的に実施可能な機能については、特に発展させていないことが考えられる。

PHAST (Process Hazard Analysis Software Tool)

PHAST も、ALOHA、TRACE と同様に可燃性物質の火災、爆発および毒性物質の拡散による影響度を解析するための影響度解析用ソフトウェアであり、Det Norske Veritas (DNV) 社が販売している有償のソフトウェアである。PHAST には、約 1,700 種類の化学物質のデータが内蔵されており、火災、爆発、毒性物質の拡散計算に必要なデータが予め収納されている。また、PHAST でも TRACE と同様に、高さ方向の計算および混合物についても解析が可能であり、影響度解析の機能としては、TRACE と同等である。PHAST が TRACE と異なる点としては、PHAST の上位ソフトウェアとして PHAST-RISK というソフトがあり、QRA の実施を容易にするための機能が追加されている点である。解析方法としては TRACE と同様に人口と死亡確率から死亡人数を算出するというものであるが、複数の風向・風速の組み合わせの解析を自動的に行い、その風向・風速の発生確率と漏洩の発生確率を掛け合わせることで個人リスクを地図上に表示したり、死亡者数と併せて評価すると社会リスクとしての F-N カーブを自動生成することが可能であり、QRA の負荷を大幅に削減することが可能である。

この様に、欧米で開発されたソフトウェアは、計算に使用するモデル式は同様のものを使用しているため、いずれも同精度の結果を得ることが出来る。ALOHA と TRACE、PHAST を比較すると、ALOHA は米国 EPA のソフトであるため、RMP で必要とされる地上における純物

質の漏洩について着目したソフトウェアであり、TRACE も米国の会社のソフトであるため影響度に特化したソフトウェアであり、PHAST は欧州の会社のソフトであるため QRA というリスク評価まで考慮したソフトウェアという違いがあることが分かる。いずれのソフトも、周囲に影響が及んだ後のことを想定し、保有物質のリスクポテンシャルの見積もり、土地利用計画への利用、緊急対応および避難範囲の策定といった事柄に役立てることが可能な有用なソフトウェアである。

1.2.4 許容リスクレベルと安全対策^{30)~36)}

化学プラントに潜在する危険源を抽出し、その危険源が事故に至る確率の推算と、事故に至った際の影響度を推算した後に、それらの推算結果により導き出されたリスクの評価を実施する。リスクを評価する方法としては、世界的に広く使用されている方法はリスクマトリクスであり、それ以外の方法として欧州の QRA で使用されている個人リスクや社会リスクという方法がある。いずれの方法も、世界で統一されたリスククライテリアが存在する訳ではなく、各企業、各地域、各国におけるプラントの周辺環境やリスクに対する考え方などが大きく影響し、それぞれ評価をする場所ごとに適切なクライテリアを設定する必要があると考えられる。ここでは許容リスクについては以上の簡単な記述に留め、安全対策を講じるための解析手法として、LOPA および HAZchart について以下に記す。

LOPA (Layer of Protection Analysis)

LOPA は、化学プロセスの半定量的リスク解析手法の一つであり、1980 年代に CMA(米国化学品製造者協会 Chemical Manufacturers Association、現在の米国化学協会 American Chemistry Council)により提唱された。その後、1993 年に CCPS の指針に、安全計装システムの安全度水準を決定するための手法として紹介された。その内容をさらに発展させ、2001 年には、CCPS から書籍として紹介されている。LOPA は、化学プラントには独立防護層が幾重にも設置してあり、この複数の独立防護層によって最終的な発災事象の発生頻度は低減され、最終的に残ったリスクが許容可能なリスクレベルにあるかを評価するといった概念である。各独立防護層において、作動要求があっても作動に失敗する確率 Pfd (Probability of failure on demand) は LOPA の中で規定されており、その数値を使用して確率計算を行う。起因事象に安全対策の失敗確率を乗じていき、最終的な発災事象の確率計算を行うという手順・ロジック構成は ETA と同じであるが、ETA と異なる一つの特徴は、LOPA は最悪のルートのみを考える点である。LOPA の解析では、一つの起因事象から一つの発災事象を考えるため、ETA に比べて災害が起こる種類および頻度(一つの起因事象から想定される複数の発災事象の発生確率の和と考えた場合)を過小評価する可能性がある指摘されている。但し、リスク評価において、最初から LOPA でリスクを評価することは通常は行わず、HAZOP や what-if 解析の中で、最終事象が事故に繋がる事象について、シナリオと安全防護層の整理、ならびに確率計算を行う際に LOPA で解析を行うため、災害が起こる種類については、HAZOP や what-if 解析にて適切に抽出することが出来ていれば、抜けを防止することは可能である。また、LOPA は発災事象のみを定量的に解析するため、FTA や ETA と比較すると、評価に要する時間を格

段に削減することが可能である。また、計装システムに要求される安全度水準 SIL (Safety Integrity Level) とも関連付けがされており、必要な SIL レベルを簡便に決定することが可能である。このように、LOPA は複雑な計算を行わず、紙面のみで確率計算を行うことが可能なレベルにまで合理的に簡略化が為された手法であり、広く普及した手法である。海外の化学プラントでは、プラントにおいて異常が発生した場合にはすぐに緊急停止を行い、その操作は運転員ではなく、自動機器つまりインターロックによって為されることが根本的な思想であり、多くの独立防護層が設けられているため、LOPA による解析で十分な場合が多いと考えられる。一方で、国内の化学プラントでは、異常時にはインターロック設定値までプラントの挙動が変動する前に回復操作により対応するといったことも、有効な防護層であると考えられており、その分、インターロック設備が手薄である場合や、また、制御に使用されている機器がインターロック用としても使用されているといったケースも多く見られ、LOPA だけでは適切な評価が難しいという一面がある。したがって、国内のプラントの状況により合致した評価手法として HAZchart を以下に記す。

HAZchart (Hazard chart)

HAZchart は、三菱化学株式会社（現・三菱ケミカル株式会社）が、自社のプラントの安全性を定量的、かつ属人性を排して常に同じ精度で行うために、三菱総研の協力を得て開発したリスク評価手法である。HAZchart は、what-if や HAZOP 等で抽出した事故シナリオについて、特定の作成手順でシナリオチャートを作成し、FTA による確率計算およびリスクマトリクスによるリスクの許容可否の評価までを一貫して行うことができる解析手法である。属人性を排するために、ソフトウェアを使用して3つの質問に繰り返し回答しながらシナリオを作成することで、誰が作成しても凡そ同様のシナリオを作成することが可能であり、更に FTA へ自動変換する機能により FTA の骨子を自動的に作成し、細部のみを実際のプラントのインターロックロジック等に応じて修正することにより、FTA においても凡そ同様のツリーを作成可能といった工夫が為されている。また、解析者の集中力を持続させるために、従来は文章にて異常シナリオを長々と記載し、またそれぞれのタイミングにおいて作動する安全防護層を記述することにも煩雑さを伴っていたが、異常シナリオと安全防護層を分かりやすく時系列のシナリオチャートに纏めることで、視覚的に理解しやすく、議論が活発化されるといった実行面での工夫も為されており、今日に至るまで、三菱ケミカル社内のプロセスリスク評価のスタンダードとして30年近く使い続けられている理由でもあると考えられる。但し、HAZchart においても、他の手法と同様に、使用する機器の故障率の選定や、工学システムに対する社会の安全目標や海外のクライテリアと整合性や数値の見直しなどは、適宜行う必要があると考えられる。

1.3 化学プラントに潜在するリスクに対する安全対策³⁷⁾

現状の化学プラントのリスク評価を実施した際に、抽出されたリスクが社会的な許容レベルに到達していない場合は、安全対策を講じて事故の発生確率を低減させることで、リスクを低減させることが可能であり、例として上に示した LOPA や HAZchart の様な手法により解析が可能である。しかしながら、LOPA や HAZchart では、追加した安全対策がプロセスを安全な方向へ遷移する様に適切に設計されたとして、安全装置としての確率値を乗じる訳であるが、例えば実際のプラントへインターロックを実装する際には、プラントは異常時にどのような挙動を示すと考えられ、それに対してどの検知端を用いて、どのような設定値でインターロックの作動信号を発信し、どの様なバルブ操作を行い、それが行われるまでの時間が異常事象が進展する時間と比較して猶予があるか、などといったことを考慮する必要がある。したがって、安全対策を講じるためには、異常現象の詳細を吟味した上で対策が為されるものであり、それらの技術については 1.3.1~1.3.4 に記した。ここでは、安全対策の概念として整理されている各項目について記す。

まず、安全対策の概念として、化学プラントには多重防護層という概念がある。まず、安全・安定に製品を製造可能な設計が為されていることが重要であり、触媒の寿命が長く、不純物の濃縮や機器内の汚れの蓄積などが少なく、危険性を伴う非定常作業が少ないプラントが好ましいと考えられる。また、気温の変化や雨や雪などによる天候の影響を受けても、通常制御の運転範囲を逸脱しない様な、頑強なプロセスが良いとされている。しかしながら、化学プラントは非常に多くの動機器、静機器の集合体であるため、そのどこかで動機器が故障したり、静機器に穴が開いたりした場合には、プロセスに大きな影響を及ぼす可能性がある。その様な場合には、いち早くプロセスの異常を検知し、アラームを発砲し、異常状態がエスカレートすることを妨げる機能を設ける必要がある。また、異常事象の進展が早く、アラームによるプロセスの回復操作が間に合わなかったり、現地での回復操作が危険性を伴う場合は、自動的にプロセスを安全停止させるためのインターロック機構を設けることが有効である。但し、もし、これらの防護策により異常シナリオの進展を食い止めることに失敗した場合には、反応暴走や爆発、毒性物質の漏洩等が発生することが考えられる。その様な好ましくない事象が発生することを妨げる対策が未然防止策であり、事象が発生した後にその影響を最小化するための対策が事後対策である。事後対策の代表的なものとしては、暴走反応が発生した際に反応器の破裂を妨げるために設置される安全弁や破裂版がある。また系外へプロセス液が漏洩した際にプールの広がりを食い止め、火災規模や毒性物質の気化量を減少させるための防液堤や、更には、毒性物質の拡散による被害拡大を妨げるための緊急避難対策が挙げられる。

米国においては図 1-1 に示す独立防護層(Independent Protection Layer) というコンセプトで纏められており、その独立防護層は IPL1 から IPL8 までの 8 層からなるとされている。

IPL1：プロセス設計における本質安全

IPL2：基本プロセス制御システム (BPCS：Basic Process Control System) による
安全安定運転

IPL3：アラームによる運転員の回復操作

IPL4：インターロックなどの安全計装システムによる機器の停止やプラントシャットダウン

IPL5：物理的防護 (安全弁や破裂版などの圧力放出設備)

IPL6：物理的防護 (防油堤や防液堤)

IPL7：緊急対応計画による事故発生時の被害局限化対応

IPL8：地域防災計画による敷地外緊急時対応

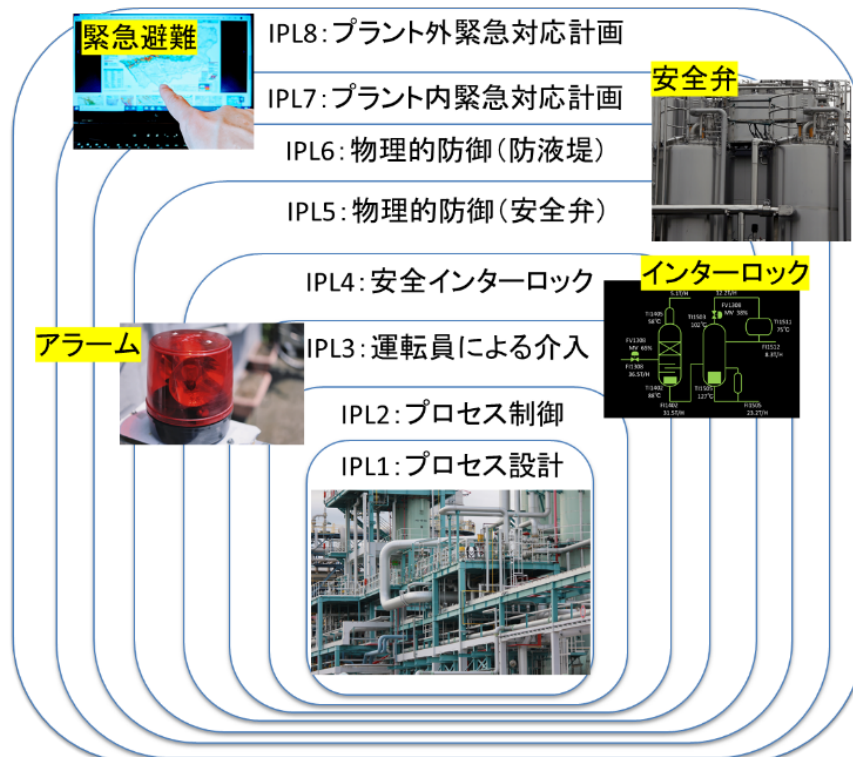


図 1-1 化学プラントにおける独立防護層の概念³⁰⁾

以上の様に、化学プラントでは多重防護層による安全対策が為されているが、安全対策の考え方の切り口として、本質的な安全対策、能動的な安全対策、受動的な安全対策、手続的な安全対策といった考え方も重要であるため、以下に記す。

①本質的な安全対策

本質的な安全対策は、図 1-1 の IPL1 に該当するものであり、取り扱い物質や化学プロセスにおける危険要因そのものを削減または縮小することで、リスクを低減するという考えに基づいた対策である。この考え方は、1974 年に英国のフリックスボローで発生したシクロヘキサン流出に伴う大規模な蒸気雲爆発事故に触発され、Trevor Kletz 氏がその著書“*What you don't have can't leak*”という論文の中で *Inherently safer design* という概念を提唱し、より本質的に安全な設計の考え方と多くの具体例を示している。本質的な安全対策の具体例として、4 つの方法が記されている。

①-1 保有量の最小化 (Minimize)

漏洩事故が起こった場合を想定し、漏洩による影響を最小化するために危険物質の保有量を可能な限り小さくするといった概念に基づく安全対策である。例えば、製品の貯蔵、中間物質の一時保管タンク、反応器や熱交換器等のプロセス機器内の滞留量や配管内の滞留量に至るまで、あらゆる箇所での保有量として、不必要な保有量を削減するといったものである。プラントの実情においては、プラントの運転をより容易にするために、原料や中間タンク、また貯蔵タンクなどは、必要な容量よりも大きく設計されていることが良くある。例えば、プラントのある個所で異常が発生した場合でも、各タンクの貯蔵量が大きければ、貯蔵している物質を払い出している間にトラブルを解決することが出来れば、工程遅れを妨げることや製造出荷義務を果たすことが可能であるからである。このような運転の利便性を享受することが出来る一方で、上述の英国のフリックスボローやインドのボパールの事故の様に、貯蔵量が大きい機器からの漏洩事故が発生した際には、甚大な影響を及ぼしてしまう。したがって、プラントを建設する際、または既存のプラントにおいて、大規模な危険性物質の貯蔵タンク等がある場合には、影響度評価を実施し、周囲への影響を定量的に把握し、規模の削減したり、タンクを小分けしたり、タンクでは多くを貯蔵せずにパイプラインで直接、川下のプラントや他社ユーザーへ移送する等の対策を講じることが有用であると考えられる。

①-2 プロセス条件の緩和 (Moderate)

化学プラントにおいて、温度、圧力、組成といった運転条件は様々である。プロセス条件を緩和するということは、運転温度を低くしたり、運転圧力を低くしたり、また危険性が高い物質の濃度を低くしたりすることで、事故が発生した際の影響を小さくするという概念に基づいた安全対策である。例えば、アンモニアの貯蔵タンクは常温、冷蔵および冷凍（沸点以下）という 3 つの形態のタンクが存在するが、アンモニアは沸点が -33°C と低く、それ以上の温度で貯蔵することは大きな蒸気圧を伴い、タンク内は高圧となり、液化ガスタンクということになる。ひとたび漏洩が発生すると、アンモニアは貯蔵圧力に応じて噴出することになり、沸点より高い温度で貯蔵されているタンクにおいてはアンモニアは即座にフラッシュ気化し、毒性ガスとして周囲を拡散する。冷凍タンクの様に、沸点以下にまで温度を低下した状態であれば、漏洩時にはフラッシュはせずに、一旦、防液堤に滞留し、そこから徐々に気化、拡散するため、フラッシュ気化するケースと比較すると、影響度は格段に小さくなることが分かっている。こ

の様に、プロセスの運転条件を緩和することにより、安全性を向上させることが可能であるが、上述の例の冷凍タンクの場合は、冷凍設備における低温脆性を新たにリスクとして考慮する必要があるため、安全対策を講じる際には、講じた後のリスク抽出も併せて考える必要がある。

①-3 安全な物質への代替 (Substitute)

化学プラントにおいて、多種多様な危険性の高い化学物質が取り扱われているが、実プラントにおいて、安全性を向上させるために取り扱い物質を変更するという事は、実質上、不可能であると考えられる。この代替という方法は、既に操業しているプラントではなく、研究開発の段階で実プラントでの危険性を見据えて、危険性が出来るだけ小さい化学物質や合成ルートを使用したプロセス開発に取り組むことで、安全性を向上させるといった概念である。化学プラントにおいては、研究開発段階、プロセス設計段階、詳細設計段階、運転・改造段階および運転停止段階という5つのライフサイクルステージがあるが、この初期の研究開発段階において、化学物質および合成ルートは決定するため、安全の専門家は実プロセスの安全性評価を行うだけではなく、研究段階やプロセス設計段階でも関与する仕組み作りを行い、より安全なプラントの建設を目指すというコンカレントエンジニアリングが、近年、重要視されている。

①-4 プラント運転の単純化 (Simplify)

化学プラントは各単位操作を一連の流れで行う非常に複雑なシステムであり、運転ミスや機器の故障等が事故に繋がる危険性が潜んでいる。したがって、運転ミスや機器の故障が発生しても、事故には至らない様にプロセスを構築するという概念の安全対策である。例えば、一つの反応槽にシーケンス制御で順に複数の化学物質を入れながら反応を順次進めるバッチ反応器において、混触の危険性がある組み合わせの化学物質を投入する場合は、運転ミスや調節弁が故障して開いたりした場合に反応器が破裂する恐れがあるため、それぞれの物質が同じ反応器内に投入されないように反応器を2つに分けるといった対策が単純化の例に当たる。

以上の様な本質的な安全対策は、運転を行う前段階で取ることが出来る安全対策であり、プロセス設計の一部である。この部分で、危険性を削減または縮小することにより、運転中に異常が発生した際の影響度や事象の進展スピードなどが大いに変わるものと考えられ、重要な部分である。

次に、IPL2については、運転範囲の広いプロセス制御システムを構築することで、安全安定運転へ繋げるということであるが、制御の分野になるためここでは記載を割愛し、IPL3 および4に該当する、能動的な安全対策について記す。

②能動的な安全対策

化学プラントにおいて、圧力や温度等のプロセスパラメータが通常の運転範囲を逸脱した場合には、その状況を運転員へ知らせるためにアラームを発報したり、時間的にあるいは操作の複雑性や危険性において運転員の対応では限界がある場合には、インターロックにより自動的

に安全装置を作動させたりし、事故防止を図る仕組みがある。この様に、プロセスの異常を検知し、能動的に次のアクションを促したり、行ったりする様な安全対策を能動的な安全対策と呼んでいる。具体的には、反応器の温度が上昇してきた際に、温度上昇を温度計で検知し、原料フィードを停止し、冷却水の流量を増加させるといったインターロックや、ポンプが突然停止した際に、運転員へ知らせる予備ポンプを起動するためのアラームを発報するといった様な安全対策である。この能動的な安全対策は、プロセスの異常を設置されたセンサーで検知し、それを人へ伝えるかまたは自動的に機器が判断を行い、事故防止操作を行うという3つの段階があり、それぞれに機器または人が関与している構造になっている。機器は故障し、人はミスをするという可能性があり、直列で繋がったこれら3つの段階は、確率計算で言えばORの関係で繋がれたものであり、全てが成功しないと危険性を回避することは出来ない、つまり、一つでも故障していた場合や、運転ミスをした場合には、安全処置を失敗してしまうことになることを留意しておく必要がある。また、これら能動的な安全対策に用いられるセンサーやバルブは、通常は運転に関与せず待機状態にあるものも多く、プロセス異常や事故発生時に作動が要求されるものであるため、作動要求時に確実にその機能を発揮するために冗長化や定期的な点検により高い信頼性を維持する必要がある。

③受動的な安全対策

受動的な安全対策は、プロセスが異常に陥った際に想定される最高到達温度や圧力以上で設備設計を行ったり、設計圧力より低い圧力に設定した安全弁や破裂盤を設置し、機器の破裂を防止したり、または機器から外へ危険性物質が漏洩した場合でも、影響範囲を局限化するために防液堤や密閉室で機器を囲ったりする様な対策である。能動的な安全対策と比べ、受動的な安全対策は、機器、安全弁、破裂盤や防液堤などの様な物理的な対策であるため、自動機器と比較して故障する確率が低く、信頼性が高いものであると考えられる。但し、材料の欠陥、経年劣化、製作・施工不良などがあると目的とする機能を維持し得なくなるため定期点検、保守・保全が重要である。受動的な安全対策は、図 1-1 の IPL5 および 6 に該当し、既に反応暴走や漏洩といった事象が発生した後の対策であり、有効な防護層を設計するためには、設計のための前提条件を適切に想定することが重要である。この前提条件とは、異常が発生する際のシナリオに密接に結びついており、HAZOP や what-if などの手法により、抜けなく危険性を抽出し、想定されるワーストケースをより具体的な数値に落とし込み、前提条件として設定することが重要であると考えられる。

④手続的な安全対策

最後に、手続的な安全対策と呼ばれるものがある。化学プラントのリスク評価を日常の業務として実施していても、耳にする機会はほとんどないが、安全対策の項目の内容としては、プラント運転の SOP を適切に作成し、操作時も SOP を順守する様に指導するといったことから、プロセス機器の検査やメンテナンスの計画を適切に立て、確実に実行するということ、また、プラントが異常状態に陥った際の緊急時対応ならびに緊急避難という項目もこの範囲の安全対策とされている。プロセス設計、アラーム、インターロック、安全弁や防液堤などのハー

ド面での対策ではなく、事前に手順を取り決めて実行することで安全性を向上させることを目的としたソフト面での安全対策と位置付けることが出来ると考えられる。プラントでは SOP を順守し現場作業を確実に実行していることが多いと思われるが、事故が起こる際には、省略行為や違反行為があったり、SOP は存在していても作業手順の内容の思想が伝承されておらず、SOP が形骸化してしまっていたり、変更管理が行き届いておらず、SOP が更新されていないまま操作が実施されていたりということがある。また、プラントが異常状態に陥った際の緊急対応については、実質的に対応が出来ない様なマニュアルが作成されていたり、緊急避難についても、具体的な避難方法等が取り決められていないことも少なくない。化学プロセスについては、基本設計が安全性の高い設計思想になっていれば、相応の安全レベルを有している可能性があるが、プラントを運転する側のソフト面については、常に高いレベルを維持しなければ、安全レベルはたちまち低下してしまう恐れがあるため、この辺りも含めて、1.1.3 に記載した様に、国内もしくは各企業におけるリスクマネジメント手法ならびに体制を構築して有機的に活用し、安全レベルを維持し続けていくことが必要ではないかと考えられる。

1.3.1 未然防止対策—熱評価^{38)~42)}

化学プロセスにおいて、化学物質を取り扱う際には、各工程における熱評価を行うことが重要である。これも、過去にはそれほど評価はなされておらず、研究開発段階で反応性や暴走領域を経験した上で、スケールアップを行い、ベンチ、パイロットプロセスで再び安全性の限界値などを見極めた上で、実機へのさらなるスケールアップを行っている。しかしながら、現代の化学工業界においては、ベンチやパイロットスケールの設備を建設せずに、化学工学的なプロセスシミュレーションを行った後に、直接、実機スケールのプロセス建設やパッケージ輸出を行うケースが増えてきている。この際には、これまでに経験していない危険事象が実機において発現する可能性があり、事前のプロセスリスク評価により、異常事象を抽出し、そのシナリオに沿って、熱評価を実施することが非常に重要な役割を担っている。一般的には、プロセス内滞留物質における発熱開始温度ならびに発熱量を測定するための DSC と、暴走までの猶予時間を推定するための ARC という 2 つの装置があり、それ以外にも、詳細に発熱開始温度を得るための C80、混合危険性をスクリーニングするための CRC、簡易的に圧力発生の有無を調べるための RADEX、反応プロセスの熱収支、物質収支および反応速度を測定するための RC1 などの装置が代表的な装置として挙げられる。これらは、プロセスリスク評価により抽出された危険なシナリオに沿う形の評価を行うための使用されるものであるが、同時にその危険なシナリオと全く同じ条件での実験を行える訳ではなく、各装置の測定条件に制約があるため、実プラントの条件との化学的、物理的な相違点を吟味しながら、測定結果を使用し、安全サイドで評価するロジックが必要である。ここでは、本研究に関連する熱評価装置のうち、DSC および ARC について記載し、ARSST ならびに VSP2 については、事後対策の安全弁設計技術のところに記載した。

DSC (Differential Scanning Calorimeter)

示差走査熱量測定(DSC)は、ミリグラムオーダーで発熱量や発熱開始温度を測定することが可能な熱分析装置である。化学物質の熱危険性を簡便に把握することが可能であるため、危険性評価のスクリーニングツールとして広く普及している。微量の試料で吸熱、発熱が計測可能であり、消防法第5類（自己反応性物質）の判定のための測定機器としても採用されており、またプロセスの危険性を評価する際にまず実施される測定方法であり、DSCによる発熱開始温度とプロセス熱源の最高温度との差を100°Cルールに照らし合わせることによりスクリーニング的に詳細検討の要否を決定することにも使用されている。

DSCは、図1-2に示すように、試料容器と標準容器の温度差の測定値を熱流束に換算し、熱流束と温度で表される波形の面積から熱量を算出する。DSCのセルには、開放型および密閉型があり、また材質もアルミニウム、ステンレス、金メッキステンレス、白金等の種類がある。開放型を用いると、容器内の化学物質が加熱時に蒸発し、気化潜熱の影響を受けるため正確な熱量計測ができなくなることから、危険性評価を行う際には密閉型のステンレスもしくは金メッキステンレスセルを使用することが多い。測定条件は、昇温速度が2~10K/min、温度範囲は室温~400°C程度が一般的であるが、密閉型セルの耐圧以上に溶媒蒸気圧が上昇してしまう場合には、測定温度域を低くし、セルが破裂しない様に注意して測定を行うことが多い。DSCでは熱量を測定することが可能であるが、圧力を測定することが出来ないため、圧力発生を確認するためには、ARCやRADEXといった装置が使用される。

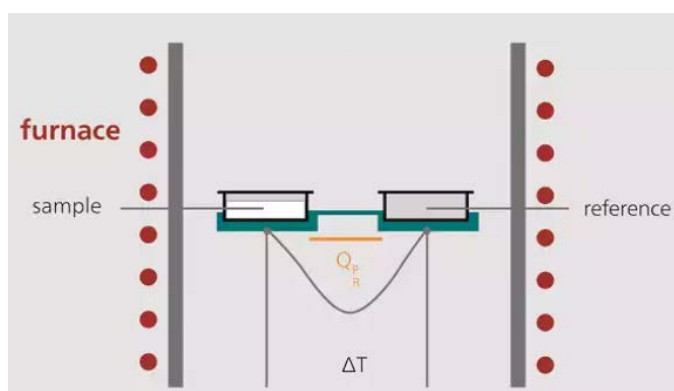


図 1-2 DSC (Netzch 社製) ⁴¹⁾

ARC (Accelerating rate calorimeter)

化学プロセスにおいては、ラボスケールと異なり、S/Vの比率が小さいため、反応器やタンクなどのプロセス機器内で自己発熱による温度上昇が発生すると、断熱状態での反応暴走に至る可能性がある。ARCは、図1-3に示す様に、グラムスケールの試料量を容器へ入れ、周囲からヒーターで加熱して断熱状態を作り出し、自己発熱による温度、圧力変化を計測し、プロセスの運転温度における内容物質の熱安定性を評価する装置である。容器は、約10mLの金属製の球形容器であり、材質はステンレス、ハステロイ、チタン等がある。容器耐圧は、例えばステンレス製で17MPaであり、予め予測される分解後のガス体積と容器体積より、想定圧力を把握し、試料量を決定する。容器表面には熱電対が取り付けられており、試料容器中のサンプルが自己発熱すると、その温度上昇を感知して容器外部の雰囲気温度が容器と等しくなるようにヒーターを加熱制御し、試料からの放熱を無くす様ことで断熱状態を作り出している。この方法により、試料の発熱は外部に放出されることなく試料自体の温度上昇に使用され、熱暴走の開始温度を正確に知ることが可能である。また、圧力の測定もできるため、暴走反応時の蒸気や非凝縮性ガスの発生挙動に関する情報も得ることができる。したがって、断熱状態下における温度および圧力の上昇挙動から、暴走や機器耐圧に至るまでの猶予時間と緊急対応に必要な時間を勘案し、アラームやインターロックの設定値を決定することに使用したり、プロセス設計においても、例えば蒸留塔の滞留時間の安全性の確認にも使用されたりする。

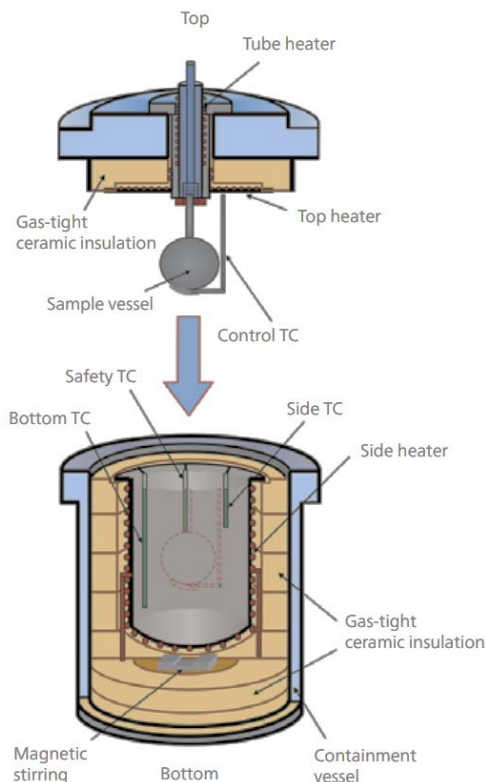


図 1-3 ARC (Netzch 社製) ⁴²⁾

ARC では、温度および圧力測定が可能ではあるが、安全弁設計に使用する際には注意が必要である。理由の一つとして、反応で発生した熱量が試料の温度上昇だけでなく、金属容器の温度上昇にも使われてしまうことが挙げられる。反応器壁への蓄熱効果は熱補正係数 ϕ で表す。 ϕ は式(1-1)で定義する。

$$\phi = \frac{C_{ps}M_s + C_{pb}M_b}{C_{ps}M_s} \quad (\text{式 1-1})$$

実規模のプロセス機器では、機器の熱容量より内容物の熱容量の方が大きく、その比率を表すために良く使用される ϕ 値は凡そ 1 である。一方で ARC の場合は、金属容器の材質と試料量にもよるが、 ϕ 値は凡そ 2~5 程度であり、反応による温度上昇が 1/2~1/5 になってしまうためである。もう一つの理由として、圧力測定にはシリコンオイルをセンサー部に充填して使用しているが、発生したガスや蒸気がシリコンオイルに溶け込んでしまう場合は、正確な圧力値の計測が出来ないと考えられる点である。ARC は、精度の高い断熱制御により、微小な発熱の検知が可能である点が優れている点であるが、以上の様に安全弁の口径を推算する場合には、 ϕ 補正や圧力値の妥当性を考慮した上で、使用することが必要である。

1.3.2 未然防止対策—プロセスシミュレーション^{43)~46)}

化学プラントは設計時にすべての箇所において、化学工学的な手計算から、複雑な伝熱や相変化等を解くためにモデル化して解くような詳細計算まで、必要に応じたレベルの計算による設計が為されている。これらの計算方法には、特に規定された方法はなく、簡易的なものであればエクセルを使用して計算を行い、詳細なモデルを組むためには、物性データが内蔵されているシミュレーションソフトを使用した解析が便利である。プロセスの計算に使用するシミュレーションソフトは、多くのソフト開発会社が出しているものがあり、化学プロセス全般をカバーするものから、エチレンクラッキングに特化したものや、プロセスよりも数学的な収束性に力を入れた方程式解法ソフトに近いソフトなど、様々なソフトが販売されているが、ここでは3つのレベル（言語そのもの、方程式解法ソフト、プロセスシミュレーションソフト）から1つずつのソフトを取り上げて記載する。

C++

C++は、シミュレーション用のソフトウェアではなく、汎用プログラミング言語そのものであるが、計算ロジックを自分で全て記載することで思いのままに計算を動かすことが可能であるため、非常に有用なツールである。考案者はデンマーク人のビャーネ・ストロヴストルップ（Bjarne Stroustrup）であり、1983年に開発されたが、マイクロソフトが開発・販売しているVisual StudioにC++が標準言語として搭載された2005年頃から広く普及したと考えられる。C++によりプロセスシミュレーションを行う場合は、全て手打ちのプログラムのみで表記をする必要があり、反応器や配管などの絵は当然ないため、自身で別途、絵を描きながら、入りの配管や出の配管などを定義し、数値を受け渡していくという操作が必要である。また、定常状態における収束計算をする場合や、陰的に収束させながら非定常解析を実施する際も同様に、オイラー法やルンゲクッタ法などの収束解を探す計算手法も自ら作成して計算する必要があるため、数学の知識も必要となってくる。また、化学プロセスでは気液平衡、比熱、密度などの物性値を温度の関数で定義する必要もあり、他成分系ではそれらのデータを設定するだけでも骨が折れる作業となってしまう。従って、C++はVisual Studio購入の初期費用のみで使用が可能であり、ソフトとしてもクセがないため非常に使いやすいが、プロセスシミュレーションとして効果的に解析が可能である範囲は、取り扱うパラメータが多くない単純な系の場合に限り、それ以上の複雑さを有する場合は、各シミュレーションソフトを利用することに大きな利便性を見出すことが出来る。

gPROMS

gPROMSは、Process System Enterprise社製のソフトウェアであり、プロセスシミュレーションというよりは、方程式解法ソフトとしての趣が強いソフトウェアである。収束計算が非常に強く、他のシミュレーションソフトと比較しても、収束誤差の蓄積による発散がそれほどない様に思われる。C++と比較すると、収束計算の解法の部分は記述する必要がなく、連立方程式を並べて変数と式の数を揃えるだけで解析解を探してくれるという点において非常に利便性が高い。また、プロセスの絵は描けない点は同様であるが、機器ごとにページを分けること

が出来、各機器におけるプログラミングの内容が視覚的に理解しやすく、またプロセスパラメータの受け渡しも把握しやすい形で記述が可能であるため、プログラミングは非常にしやすい。但し、gPROMS も物性値は内蔵されていたいため、取り扱う物性値は他で調査したものを記述する必要がある。

Aspen

Aspen は、Aspen Technology 社製のソフトウェアであり、プロセスシミュレーションソフトとしては、世界で最も広く使用されているソフトウェアである。Aspen は、プロセス設計用に定常状態の収束計算を行う Aspen Plus、プロセスに変動を与えた際の影響や、制御系の動きを検討するために使用する Aspen Dynamics、また、Aspen に内蔵されていないプロセス機器をプログラミングで自ら作成することが可能な Aspen Custom Modeler や、その他、熱交換器に特化したモデル、ポリマー反応に特化したモデル、電機や蒸気などのコスト計算モデル、最近では機械学習を行うためのモデルや、機械学習と従来のプロセスシミュレータを合わせたハイブリッドモデル、また実際のプラント計器の情報と接続しシミュレーション環境でミラーリングを行うデジタルツインモデルなど、多様なモデルパッケージが準備されている。Aspen の強みは、反応器や蒸留塔といったプロセス機器のアイコンをパレット上に置いて、配管でつなぎ合わせ、必要な箇所に数値を入れるだけでシミュレーションが行える点と、多数の化学物質の物性データが予めライブラリに準備されている点であり、プログラムを自ら作成するソフトウェアと比較すると、格段に短い時間でモデル作成が可能である。しかしながら、注意しなければならない点として、モデルや物性が予め準備されており、必要箇所に数値を入れるだけで答えが出てしまうため、そのモデルの計算内容を適切に理解できていないと、計算結果のアウトプットの是非が判断できず、誤った答えを採用してしまう可能性があるということである。特に、変数と式の数を同じにするために、気づかない箇所に変数が定数として固定値が入力されていることがあり、注意が必要である。

以上の様に、計算に必要なレベルに応じて、適切なシミュレーションソフトを選択し、安全解析に役立てることが有用である。プロセス設計では定常状態の計算を行う一方で、安全性を検討する場合は、何かしらの異常が発生した後のプロセス挙動をダイナミックに推算し、暴走に至るまでの時間やその時の速度（例えば温度上昇速度）等を比較し、暴走実験の再現性を確認する必要がある。ある一つの条件では暴走挙動を良く再現する場合でも、別のケースを推算した結果が適切に実験結果を推測可能かは保証が出来ないため、いくつかのケースの計算と実験結果の比較を行い、それらのケーススタディーを適切に予測できるだけのモデルであるかを吟味することが重要である。

1.3.3 事後対策—安全弁設計⁴⁷⁻⁵⁴⁾

安全弁はガスまたは蒸気の放出に使用され、弁の一次側の圧力によって作動し、短時間で全開する特性をもっている。逃し弁はおもに液体用に使用され、弁の一次側の圧力に比例して弁が開く。また、安全逃し弁は使用条件に応じて安全弁もしくは逃し弁として使用できる弁である。通常、安全弁とは上記の3種類の弁を総称することが多い。安全弁の構造としては、てこの原理で作動するてこ式安全弁、空気や電気などの付属動力あるいは自圧で作動するパイロット式安全弁、ばねの力で作動するばね式安全弁に分類でき、信頼性の高いばね式安全弁が広く使用されている。ばね式安全弁は普通型（コンベンショナル型）と平衡型（バランス型）に分類できる。コンベンショナル型は、安全弁の吐出側の背圧が上昇すると吹き出し圧力や作動性能に影響を及ぼすため、背圧が安全弁の設定圧の10%以下である場合に使用される。バランス型安全弁は背圧の有無、変動にかかわらず常に一定の圧力で作動させるようにした安全弁であり、吹き出し圧力、吹き出し量に対する背圧の影響は少ないが、背圧は設定圧力の50%以下、可能であれば30%以下に抑えるのが望ましい。安全弁からの放出ガスを直接大気中に開放する場合は背圧に関する問題はないが、放出ガスをフレアスタックや除害装置などに導いて処理する場合には、配管内の圧力損失を考慮し、背圧の大きさに応じて適切な型式を選定する必要がある。

安全弁の吹き出し量および設定圧を決定する際には、プロセスの圧力上昇の原因となる事象をすべて洗い出し、想定すべきプロセス異常の前提条件を具体的に決めた上で設計することが必要である。但し、プロセスプラントにおける安全弁の設計は複数の異常事象が同時に発生することは通常は想定せず、単独の異常事象を想定した設計が一般的になされる、すなわち、冷却水ポンプの故障停止と原料供給の調節弁の全開という相互に関連性のない故障が同時に発生することは想定せず、個々の単独の機器の故障に起因する圧力上昇を対象として設計を行う。なお、停電によりポンプやコンプレッサなど複数の機器が同時に機能を喪失する場合は想定しておく必要がある。代表的な圧力上昇の要因としては以下が挙げられる。

- ① 外部火災によるプロセス機器の加熱
- ② 冷却能力の喪失
- ③ 熱交換器のチューブ破損による高圧流体の低圧側への流入
- ④ 入口調節弁の故障やプロセス機器出口弁の閉止
- ⑤ 電力の喪失（複数の機器・機能が停止）
- ⑥ 計装用空気の喪失

このうち、電力や計装用空気などのユーティリティの故障（⑤、⑥）は、複数の機器の機能故障を引き起こし、機器の圧力上昇につながるため、複合的に影響を推測することが必要である。それ以外の単独の異常事象を想定する場合（①～④）は、以下の様に前提条件を想定する。

① 外部火災

外部火災に対する安全弁の吹き出し量は国内では高圧ガス保安法、海外では API 規格が示す式が広く採用されている。外部火災時の吹き出し量算出にあたっては、想定する火災の大きさはプラントユニットの区分け状況などを考慮し、想定火災エリア内に複数の機器が存在する場合は、同時に火災にさらされると考え、安全弁の吹き出し先が同一の配管に接続されている場合は、それぞれの機器からの吹き出し量を合算して考える必要がある。吹き出し量の算出にあたっては以下の様な前提条件をおく。

- ・火災からの入熱により発生する蒸気は安全弁からのみ放出されるものとする。すなわち、他の配管系への逃げは考えず、密閉系として取り扱う。
- ・火災発生時には、すべての流れおよび回転機器は停止し、また、コンデンサーやクーラーの冷却効果も考慮せず、完全に孤立した系として取り扱う。
- ・容器内の液レベルは通常運転時の最高レベルを想定する。
- ・耐火被覆、断熱処理が施された塔槽類においては、入熱を低減できると考え、高圧ガス保安法、API 規格に示されている。

② 冷却能力の喪失

例えば、蒸留塔の還流ポンプの故障や調節弁の故障によりリフラックスが停止した場合や、反応器において冷却コイルの冷却水が停止した場合は、系内の圧力上昇や温度上昇により、発生する蒸気量や液相および気相の組成が変わるため、これを考慮に入れて吹き出し量を計算する必要がある。

③ 熱交換器のチューブ破損

シェル&チューブ型の熱交換器ではチューブ 1 本が破断したことを想定し、高圧側の流体が低圧側へ流れ込むことによる圧力上昇を想定する。なお、チューブ破断による安全弁の吹き出し量はチューブ 1 本の全破断における両面からの流量、すなわちチューブ 2 本からの流れ込み量とする。

④ 入り口調節弁の故障やプロセス機器出口弁の閉止

圧力上昇の原因となる故障としては、プロセス機器の入り口調節弁が全開になり、反応性物質や高い温度の流体がプロセス機器へ流入することによる温度および圧力の上昇や、プロセス機器出口弁の全閉による機器内の加圧やポンプ圧力が直接かかるなどの圧力上昇が想定される。

以上の様に、必要な吹き出し流量を推算するためには、様々な異常状態を想定し、その中で最も大きな吹き出し量を必要とするケースに合わせて設計する必要がある。但し、理論的に吹き出し量を決定して設計した場合でも、安全弁の設置に当たっては、適切な作動、吹き出し量の確保、漏れ防止など、安全弁の機能を適切に維持することが必要不可欠であり、以下に注意点を記した。

- (a) 安全弁はその機能が効果的に発揮される箇所に取り付けの必要があり、ガスを放出する場合には気相部に、液を放出する場合には液相部に設置する。
- (b) 安全弁は保護しようとする機器に直接取り付けるのが望ましく、不可能な場合には可能な限り近接して設置し、保護しようとする機器と安全弁の入口までの圧力損失を最小限とすることが重要である。もし、やむを得ず離れた位置に取り付ける場合には、保護しようとする機器と安全弁までの圧力損失を安全弁設定圧の 3%以下とする。これは、圧力損失が 3%を越えると、安全弁が開いたり閉じたりするチャタリングが発生し、弁座の損傷につながる可能性があるからである。
- (c) チャタリング防止のため、過大な安全弁サイズとしないことも重要である。吹出し量の推算を誤ったり、安全率を見過ぎたりし、過大な安全弁を設置しないようにすることが重要である。なお、安全弁の吹き出し条件が 2 ケース以上ある場合は、小口径の安全弁を複数個取り付け、圧力の上昇にともない段階的に吹き出すようにするのが望ましい。
- (d) 安全弁からの放出管の呼び径は安全弁出口の口径以上とする。
- (e) 安全弁からの放出管には雨水が入らない構造とし、また垂直管にあっては蓋またはドレン抜きを設ける。

DIERS プロジェクト (Design Institute for Emergency Relief Systems)

暴走反応により気液二相流が発生する場合のサイジングに関する理論は、AIChE/CCPS の後援の下、1976年に結成されたDIERSプロジェクトで構築された。DIERSプロジェクトは、暴走反応に対する脱圧装置の設計方法を開発するために設立され、特に推算が難しいとされる化学プロセスにおける気液二相流の形態の吹出し挙動に重点を置き、研究が為された。気液二相流の研究に関しては、化学業界よりも寧ろ、原子力業界の方が先進的であったため、従来の原子力分野での技術を化学プラントに応用し、技術開発が為された。その研究の過程で、コンピュータシミュレーションプログラムのSAFIREおよび断熱熱量計VSPを開発し、脱圧装置のサイジングを行うための解析的手法(ω 法)を構築した。DIERSプロジェクトは1984年に終了したが、DIERSプロジェクトが開発した技術を理解・運用し、維持・改訂していくため、DIERSユーザーズグループ(DUG)を結成し、現在も継続して活動中である。DIERSプロジェクトの成果はAPI STD 520として規格化され、更に、 ω 法を改良した修正 ω 法がISO 4126-10およびISO指針の翻訳版であるJIS B 8227となっている。

ARSST(Advanced Reactive System Screening Tool)

1980年代の半ばにDIERSによりRSST(Reactive System Screening Tool)が開発され、その後の1998年にARSSTとしてリニューアルされ、現在はFauske社で販売されている。ARSSTの外観図を図1-4に示す。DIERSでは、DIERS熱量計とも呼ばれるVSPも開発されているが、ARSSTは安全弁口径推算のスクリーニングという位置づけの装置である。

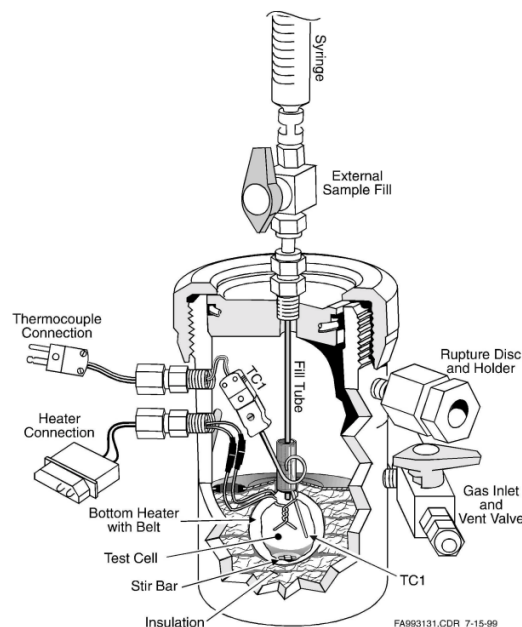


図 1-4 ARSST (Fasuke 社製) 47)

ARSST では、球形の 10mL 程度のガラスセルにサンプルを入れて周囲にリボンヒーターを巻き付け、更に周囲を断熱材で覆って 350mL の重厚な金属の密閉容器の中に設置して暴走実験を行う。ガラスセルは肉薄で、上部が開放された球形であり、熱容量が非常に小さいため、 ϕ 値は 1.04 程度であり、実機を想定した暴走挙動の再現が可能である。暴走挙動の再現のために、リボンヒーターによる断熱制御が行われ、最大 400°C まで昇温することが可能であり、その時の温度や圧力の変化を測定することが出来る。断熱制御の仕組みは、熱電対によりサンプルの温度を計測し、プログラム通りに昇温させるために PID 制御またはポリノミアル制御でヒーターパワーを調整する仕組みになっている。ポリノミアル制御の場合は、反応による温度上昇がない温度領域において、PID 制御により 0.5K/min でゆっくりサンプルを昇温させていき、各温度において 0.5K/min で昇温させるために必要なヒーター出力値を温度の二次関数としてフィッティングし、反応による温度上昇がある温度領域においては、PID 制御の代わりにこの二次関数を使用したポリノミアル制御で断熱状態を作り出している。ARSST には温度計が 2 本準備されており、1 本は断熱制御を行うために液相温度を測定する温度計であり、もう 1 本はガラスセルの開放部になっている口の部分の気相部の温度を測定する温度計であり、暴走過程で発泡や二相流が発生したことを検知することが可能であり、暴走の種類決定に役立つことが出来る。測定結果は、図 1-5 の様に温度上昇速度および圧力上昇速度の測定結果を入力するだけで、安全弁の必要面積を推算可能とする経験式が提案されており、簡易的に必要口径を推算することが可能である。

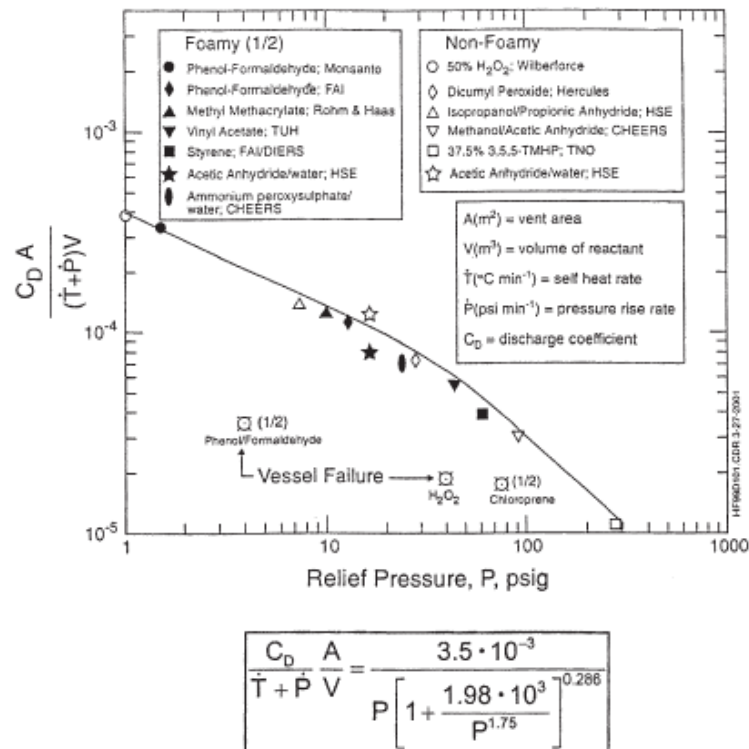


図 1-5 ARSST 実験結果を用いた必要口径の簡易計算手法⁴⁷⁾

VSP2 (Vent Sizing Package 2)

1985年にDIERSが安全弁設計用の熱量計としてVSPを開発し、その後、機器設計や制御方法が改良され2000年にVSP2としてリニューアルされ、現在はFauske社で販売されている。VSP2の外観図を図1-6に示す。試料容器は内径2inch(約5.1cm)の円筒形のステンレス容器であり、容量は約120mLである。試料容器外面に巻きつけた加熱用ヒーターで断熱制御が可能であり、また試料容器は機械攪拌またはマグネット攪拌が可能である。この試料容器は、非常に薄い板厚でできているため、 ϕ 値は1.05程度である。加熱用ヒーターの更に外側に断熱材を巻き、それを容量4Lの耐圧容器内に設置する。試料容器から耐圧容器を貫通する配管が設置されており、耐圧容器外部から試料容器内への試料の導入が可能である。試料容器は、密閉系および開放系(試料容器上面中央にノズルが設置されたもの)があるが、基本的な使用方法としては、密閉系の資料容器を用いて反応暴走を発生させ、試料容器内で発生する気体や蒸気を圧力センサーで計測し、試料容器内圧と試料容器外圧(耐圧容器内圧)の差圧を0にするように窒素加圧または大気パージによる圧力追従を行いながら、温度および圧力の計測を行うというものである。試料容器は板厚が薄いため耐圧は約100kPa程度であり、耐圧容器は、ボンベ圧力(約17MPa)まで耐えるように設計されている。現在市販されている断熱熱量計として、英国HEL社製のPHI-TECIIやドイツNETZSCH社製のAPTACも同様の仕組み・性能を持つ熱量計である。

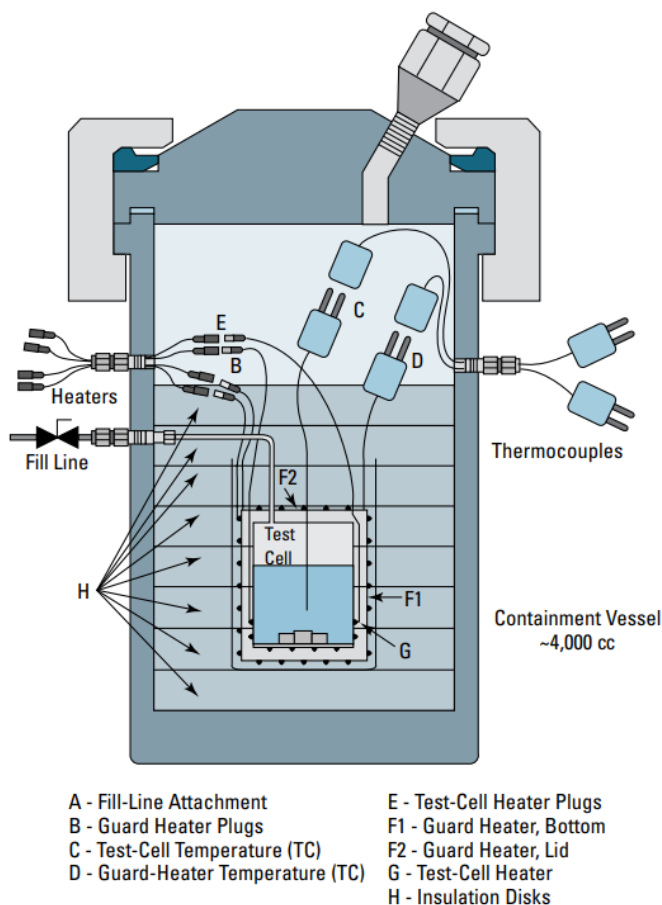


図 1-6 VSP2 (Fasuke 社製) ⁵¹⁾

1.3.4 事後対策—影響度評価^{27), 28), 55), 56)}

事後対策として、プロセスからエネルギーや化学物質が外部へ放出されることにより引き起こされる火災、爆発、漏洩等による人的・物的影響を推算し、有事にどのように行動すべきか（緊急操作、緊急避難）について、事前に検討しておくことは非常に重要である。また、推算した影響度の大きさが甚大である場合は、1.3 の本質的な安全対策に示した様に、保有量の最小化や、プロセス条件の緩和を検討すべき場合があると考えられる。欧米では、前述のリスクマネジメント規則に加え、影響度評価についても実施が義務化されている。米国、欧州および国内の影響度評価に関する規則・指針について以下に記す。

米国における取り組み

米国では、1996年に環境保護庁（EPA）がRMP（Risk Management Program）規則を公布し、各企業はRMP規則に指定された化学物質の取扱量が規定数量を超える場合、この規則に記された影響度評価を実施し、安全対策や緊急時対応を含むリスク管理計画を提出することが義務付けられた。例えば、有害性物質の漏洩を対象とした敷地外影響評価を実施する際は、全量漏洩を想定し、被害が最も大きくなる気象条件、放出条件を選択する最悪シナリオ（Worst Case Scenario）と、より現実には発生する可能性が高い代替シナリオ（Alternative Release Scenarios）の2種類のシナリオを適用し、人や建物に対する影響を算出する。EPAはこのリスク管理計画書の公開を前提としており、工場立地申請および運転開始申請を州政府へ行う際に、認可手続きの過程で周辺住民を含む人々への情報公開が行われる。以前は、EPAは各企業が提出したリスク管理計画書をインターネット上で公開してきたが、災害想定の結果については、テロリストに利用される恐れがあるという理由でインターネットへの掲載が停止され、更に2000年に発生した同時多発テロ以降は、潜在危険物質に関する情報の公開が大幅に規制されるようになった。また、RMP規則にはPSM規則の規制要素が織り込まれており、PSM規則に適合していれば、RMP規則の当該項目を満足しているという考え方になっており、その中に緊急時対応計画という項目があるが、被害拡大防止に関する緊急対応については記載があるが、緊急避難については手順を評価することと記載があるのみであり、それ以上の具体的な記載がなく、また工場内の従業員を主に想定している様である。そもそもRMPにおける影響度解析において、エンドポイントと呼ばれる人や建物に影響がおよぶ距離が住宅街や公共施設にまで到達していない可能性があるか、また米国の運輸省が発行している緊急避難ガイドラインに輸送中の化学物質の漏洩に関する緊急避難対策については具体的な方法が記されているが、化学プラントからの漏洩については具体的な情報はあまりない様であるため、米国では基本的には住宅街から離れた場所に化学プラントは存在しているため、周辺住民の緊急避難についてはあまり言及されていない可能性がある。

欧州における取り組み

欧州では、化学プラントにおける大規模災害防止のための統一指針として、セベソ指令が発令されているが、安全レポートや土地利用計画といった定量的なリスク評価の役割は国により異なっている様である。リスク管理計画に対する基本方針は、国や地方の立法上の文化や慣行

により大きく異なるため、欧州全体での共通の基準をつくることは困難であるとされており、セベソ指令では各国でマネジメントすべき必要事項の概要を記すに留め、具体的な実施方法については各国で決定して行われている。リスクの概念を取り入れた評価を先進的に行っている国としてオランダと英国が挙げられる。それぞれの国においては、Rijnmond および Canvey Island におけるリスクアセスメントが 1980 年頃に実施され、モデルケースとして公表されている。オランダでは、定量的リスク評価（QRA：Quantitative Risk Assessment）が安全レポートにおいて要求されており、個人リスクと社会リスクという二つのリスクにより評価されている。個人リスクについては、リスクの許容レベルとして、すべての不本意な暴露による死亡リスクの増加は、日々のリスクに比して 1桁小さい値が許容される最大値であるということに基づいており、 10^{-6} /年を許容可能な最大の個人死亡リスクとして採用している。社会リスクの許容レベルの基準は、1つの事故で 10人以上死亡する確率が 10^{-5} /年、更に 100人以上の犠牲者がでる事故の許容レベルは 10^{-7} /年とされている。また、これらのリスクを推算するために使用されている定量的リスク解析手法を構築したのは、オランダの国立研究機関である TNO である。TNO は 4冊の書籍を発行しており、現在の影響度解析のシミュレーションソフトや、EPA の RMP においても、TNO が提案した理論を使用している。4冊の書籍については、影響度解析手法が記された Yellow book、人や設備への損傷の程度を評価する手法が記された Green book、化学プラント内で取り扱う機器の故障率が纏められた Red book、定量的リスクアセスメント手法が記された Purple book である。英国でも社会リスクの許容値を公開しているが、オランダの許容値とは異なり、1つの事故で 10人以上死亡する確率が 10^{-5} /年と同様であるが、100人以上の犠牲者がでる事故の許容レベルは 10^{-6} /年とされている。これは、英国の基準は、大規模な製油所や化学プラントなどの設備に適用するために開発された基準であり、オランダの基準は、ターミナルなどの小規模な施設向けに開発された基準であり、基準値の差はそれぞれの影響度の大きさに違いがあることに起因していると考えられる。一方で、工業国として栄えているドイツでは、リスクの概念はあまり普及しておらず、リスクの基準や評価方法等も公開されたものはない様である。リスク評価を詳細に実施するのではなく、工業地帯からの安全距離が決められており、安全を担保しているという考え方の様である。

国内における取り組み

国内における取り組みとしては、消防庁が発行している石油コンビナートの防災アセスメント指針に影響度評価手法が纏められている。本指針は、1994年に策定され、その後、阪神・淡路大震災の災害事象を踏まえて 2001年に改訂され、更に、東日本大震災や近年の重大事故で見られる災害事象を踏まえて 2013年に再改訂されたものである。本指針には、消防庁が設定した現実的な漏洩の仕方を規定し、海外で使用されている各解析モデルを使用して影響度を推算する方法が主に記載されている。実際に、都道府県が石油コンビナート等の防災計画に係る災害想定を更新し、必要な防災対策やその優先度の検討を実施している。2013年の改訂により、影響評価のしきい値に、放射熱、爆風圧、可燃性ガス拡散の影響に加え、毒性ガス拡散の影響が追加され、その危険限界値等の目安が示されている。また、ETAにより事故の発生確率を定量化し、リスクマトリクスを使用して纏める方法の事例が示されている。しかしながら、

毒性ガスの閾値およびリスクマトリクス of 確率値においては、いずれも例示という形が取られており、企業として具体的に採用すべき目標値とはなっていないのが現状である。また、避難計画の考え方についても記載が追記されているが、避難判断や対象区域などについて概念が纏められているに留まっている。これらの項目については、化学プラントからの漏洩の前提条件を想定するための情報が不足していたり、毒性物質の漏洩について、閾値と併せてケーススタディを実施した詳細な検討が不足しており、具体的な数値設定に至っていないのであれば、企業側から積極的に情報を開示して具体的な避難活動手順の策定へ繋げていくことが重要ではないかと考えられる。

1.4 本研究の目的

第1章では、化学プラントにおける安全管理の現状と安全工学的研究の取り組みについて記した。国内外の安全管理の現状を始めに記したが、国内では未だリスクマネジメントシステムが成熟しているとは言い難く、必要とされる安全管理項目へ抜けなく取り組み、いずれも高いレベルで活動が維持できているという理想の形には未だ至っていないのではないかと考えられる。リスクマネジメントシステムの管理項目のいくつかは、化学プラントのリスク評価により達成されるものがあり、潜在危険性の抽出、事故の発生確率の推算、事故発生時の影響度の推算、許容リスクレベルと安全対策という、リスク評価の4つの手順において、各評価手法を記した。これらの手法を用いて、化学プラントのリスクを抽出、解析、評価し、安全対策を講じる必要性を定量的に把握することが可能である。実際に安全対策を講じる際には、熱評価、プロセスシミュレーション、安全弁設計や影響度評価といった様な安全工学的な研究の上に構築された技術を用いて、安全対策の有効性について詳細に検討することが必要である。

化学プロセスにおける安全防護層はIPL1~8に分類されており、化学プラントの実態を重ね合わせてみると、IPL5(安全弁)および8(敷地外緊急時対応)については不十分な点があり、改善の余地があると捉え、本研究テーマとして設定した。安全弁については、圧力が発生することが想定される機器には実際に安全弁が設置されているが、最も危険性が高いと考えられる反応暴走については考えられていなかったり、反応暴走は考慮されていても不十分な前提条件による設計が為されていたりという現状であり、技術的な改善が必要であると考えられる。また、敷地外緊急時対応については、緊急対応を行うための体制は構築されているが、どの様な影響がどこまでの範囲にまで及び、どの範囲の人を避難させる必要があるかといった具体的な情報にまで落とし込むことが出来ていないという現状があり、有効且つ迅速な避難活動を可能とするための技術的支援が必要であると考えられる。

本研究では、これらの課題を解決するために、上述の熱評価、プロセスシミュレーション、安全弁設計や影響度評価といった安全工学的な研究を深掘りして新たな技術構築を行い、社会実装を見据えた1つのケースワークとして知見を纏めるところまでを本研究の目的として設定した。

第2章 反応暴走に対する防護技術の構築：詳細モデルシミュレーション

化学プラントでは、反応、昇圧または移送操作時のプロセスの不調により機器に圧力上昇が生じる可能性があり、そのような圧力上昇が想定される場合には、機器の破損を防止するための安全弁が設置されている。圧力上昇の典型的な事象の想定として、制御弁の故障、反応器の還流または内部コイルの冷却系の故障、熱交換器のチューブ破損、火災ケースなどがあり、これらについては多くの知見があるが、反応暴走による圧力上昇については推測が難しい。特に、反応暴走により二相流が発生する場合については、すべての機器に十分な大きさの安全弁が取り付けられているとは言い難い。反応暴走による安全弁口径推算の手法は、気液二相流が考慮された設計指針として、2010年にISO 4126-10が発行された。ISO法に従って安全弁の必要口径を推算した場合に、反応器の径より大きな口径が必要であるという結果が得られることがあり、実機への適用が困難となるケースがある。ISO法では、解析の前提条件として、暴走が始まる前の初期の滞留量すべてが暴走へ寄与し、またプロセス機器は密閉系であることを想定しており、この前提条件が必要口径をより大きいものとしていることが考えられる。従って、反応器へ適切な安全弁を設置することが出来る様に、より精確に必要な口径を推算することに大きな意味があると考えられる。また、実際のプロセス機器には排ガスラインや還流ラインなどが設置されており、反応暴走が最も激しい状態に至る前には溶媒の蒸発による滞留量の減少や蒸発潜熱による反応速度の緩和、または反応性物質の濃縮などが考えられ、これらの影響についても確認する必要があると考えられる。したがって、本研究では、実際のプロセス仕様を反映させ、一連の暴走挙動におけるプロセス機器内のマテバラや温度および圧力変化をより詳細に解析することで、より適切で実用的な安全弁の必要口径を推算することを目的とした検討を行った。

2.1 ISO法による安全弁設計^{57)~80)}

2010年に発行された、ISO 4126-10「Safety devices for protection against excessive pressure-Part 10: Sizing of safety valves for gas/liquid two-phase flow」では、安全弁から気体単相流または気液二相流が吹き出す際の質量流束および必要口径を推算するための指針が記されている。その後、ISOの日本語訳として、JIS B 8227「気液二相流に対する安全弁のサイジング」が2013年に発行された。但し、これらは内容の理解が容易ではなく、解析者によって結果が大きく異なる可能性があると考えられるため、ISO法の内容を以下に記載するにあたり、解説を追記しながら記載することとした。

ISO法によるサイジング方法では、単一成分の気体と液体との混合物を用いた均質非平衡モデルを使用している。ここで、均質流とは、気液二相流という実際は均一ではない相を、あたかも一つの均質な相と見立てて取り扱うということであり、気液混相流体の圧縮性を表現するオメガパラメータ等において、比容積を平均化することで式を簡易化している。また、非平衡とは、高圧の系内から安全弁を通過して低圧へ放出される際にフラッシュする物質の平衡状態の遷移のことを指しており、ISO法ではこの平衡状態の遷移が考慮されたモデルとなっている。気相又は液相が多成分系の混合物の場合についても、各相において混合物

の物性を平均した単一成分系とみなして計算を行い、流れは安全弁から一定流量で放出されていることを想定した準定常状態であると仮定されている。

安全弁から吹き出し可能な二相流の質量流束の計算方法の制約条件として、以下が規定されている。

制約条件 1-1 フラッシュ性流れ

次のいずれか又は両方の条件を満足する加圧系に対して、ISO 法が適用可能である。

- a) 吹き出し中の最高温度は、式 2-1 に示すように流体の熱力学的臨界温度の 90%未満である。
- b) 吹き出し中の最高圧力は、式 2-2 に示すように流体の熱力学的臨界圧力の 50%未満である。

$$T_{red} = \frac{T_{over}}{T_c} < 0.9 \quad (\text{式 2-1})$$

$$P_{red} = \frac{P_{over}}{P_c} < 0.5 \quad (\text{式 2-2})$$

ここで、 T_{red} は対臨界温度 (-)、 P_{red} は対臨界圧力 (-)、 T_{over} は吹き出し中の最高温度 (K)、 P_{over} は吹き出し中の最高圧力 (Pa)、 T_c は臨界温度 (K)、 P_c は臨界圧力 (Pa) である。対臨界圧力及び対臨界温度が共に式 2-1 および 2-2 の限界を超える様な臨界条件に近い場合は、物性値が急激に変化することにより、許容できない計算誤差を生じることがあり、一般に安全弁の吹き出し面積を過大評価するとされている。

制約条件 1-2 混合物のフラッシュ性流れ

ISO 法では、化学的に類似の液体混合物に対しては、式 2-3 に示すように飽和温度の範囲が 100K を超えない多成分フラッシュ系に適用してもよいとされている。

$$T_{sat,i} - T_{sat,j} < 100 \quad (\text{式 2-3})$$

ここで、 $T_{sat,i}$ 及び、 $T_{sat,j}$ は、サイジング圧力における成分 i 及び成分 j の飽和温度 (K) である。また、成分 i は、混合物のうち飽和温度が最も高い成分を示しており、成分 j は、飽和温度が最も低い成分を示している。

制約条件 1-3 溶存気体

ISO 法では、窒素又は水素のような気体が高圧下で液体に溶けているケースには直接適用できないとされている。溶存気体の存在は、混合物の物性や安全弁を通過する質量流量に大きく影響するため、それを考慮しなければならない。例えば、混合物の熱力学的臨界条件は、混合物を構成する純粋成分の熱力学的臨界条件とは大きく異なることや、蒸発潜熱、混合液体の密度 (例えばポリマーの場合) や、混合液体の粘度のような他の物性値にも影響する。また、フラッシュしない液体が圧力低下によって放出する溶存気体が少量であっても、

液体单相の場合に比べて質量流量が大幅に低下することがあるためである。

次に、発生する二相流の質量流量の計算方法の制約条件として以下の様な項目がある。

制約条件 2-1 温度上昇速度及び圧力上昇速度

熱暴走反応の場合、加圧系において吹出し中の最高圧力 P_{over} での反応による自己発熱速度 (K/s) は、式 2-4 に示すように、2K/s 未満とするのが望ましいとされている。

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{over} < 2 \quad (\text{式 2-4})$$

さらに、最大圧力上昇速度に対しては、式 2-5 に示すように、20kPa/s (12 bar/min) に制限される。

$$\left. \frac{dP}{dt} \right|_{over} < 20 \quad (\text{式 2-5})$$

反応による温度上昇速度及び圧力上昇速度が、式 2-4 および 2-5 に示した値よりかなり大きい場合は、非現実的な安全弁面積の計算結果となることがある。一般的なばね安全弁が、全開までに要する時間は 80ms~120 ms 程度であり、安全弁が全開になるまでの間に過剰な圧力上昇を示す場合は、安全弁より破裂版の方が適している。

制約条件 2-2 混ざらない液体

乳化重合を行っている反応系の様に混ざらない液体が存在する場合、このサイジング方法は直接適用しない方が良いとされている。溶液の中に混ざらない液体が分散している系で得られた反応速度は、特定の攪拌状態に依存しており、一般的にはスケールアップが難しいとされているためである。

ISO 法では、以下の5つの手順により、安全弁の必要口径の推算を行う。一連の流れを図2-1に示し、また各手順について詳細を記載する。

手順1：サイジングケースの特定

手順2：安全弁入口での各流体相（単相または二相流）の組成の決定

手順3：加圧系からの吹出し必要質量流量の計算

手順4：安全弁の吹出し可能な質量流束の決定

手順5：プラント運転条件における接続配管系を考慮した安全弁の適切な作動の確認

ISO 4126-10では、手順5については具体的な内容はあまり記されておらず、装置の機器設計のエンジニアリングの範疇となるため、ここでは手順5については記載を省略することとする。

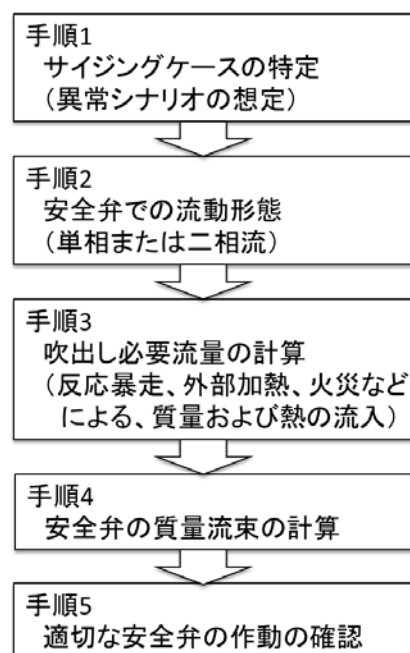


図 2-1 ISO 法による安全弁の口径推算の手順⁸⁰⁾

手順1：サイジングケースの特定

合理的に考え得るプラントの正常運転からの全てのずれは、安全弁のサイジングケースとして考慮しなければならず、HAZOP、What-if、FTA や ETA といった十分に確立した手法を使用してサイジングケースを抽出する。

手順2：安全弁入口での流動形態^{81)~93)}

①液面上昇現象

反応器内に滞留している液相の液面高さは、暴走時に気液二相流が発生するか否かを決定するために重要なパラメータの一つである。例えば、緩和系において、安全弁からの放出が始まると、系内は安全弁の設定圧力下における沸点まで温度が上昇し、沸騰が継続する。そ

の際に、沸騰による気体発生が液面を押し上げ、気液混合物が安全弁入口に達した場合は、安全弁からの放出流体の流動形態は気体単相流から二相流に変化する。この現象は、特に高粘性液体及び発泡する系では一般的であり、初期液充填率が約 15%であったとしても気液二相流が発生し、最終的には容器が空になることがある。また、溶存気体を放出する系又は反応によって気体を発生する系においても、同様に液面上昇が生じる。外部加熱される容器（反応を伴わず発熱しない系）では、蒸気の気泡は容器壁面部分で発生し、液中では発生しないため、液面上昇の効果は他のケースと比較して大きくはなく、結果として初期液充填率が低い場合は単相流の吹出しとなる。

②流動形態に及ぼす液体の粘度及び発泡挙動の影響

単相流と二相流とを識別する基準として、初期液充填率、気体又は蒸気の発生速度に加え、液体粘度および発泡挙動がある。高粘性液体 ($Q_{l,0} \geq 0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) に対しては、加圧系から均質流で吹き出すと仮定することが望ましいとされている。また、液体の発泡挙動については、物性値だけから発泡挙動を予測することは困難であるため、安全弁のサイジングケースにおける発泡挙動を評価するための実験が必要である。

③流動形態の予測（気体、蒸気又は二相流）

気液二相流の発生有無は、図 2-2 の様な判定線を用いて、定量的に判定することが可能である。グラフは、縦軸に容器内の充填率 ψ_0 、すなわち液面高さの割合を取り、横軸には、式 2-6 に示す垂直円筒容器内の気体の見掛けの上昇速度（空塔速度） $u_{g,0}$ と、式 2-7 に示す液中で発生する気泡の終末速度 u_∞ によって関係付けられた、無次元気泡上昇速度を取ったものである。ここで、 $Q_{m,g,out}$ は加圧系からのガスとしての吹出し必要流量 (kg/s)、 $v_{g,0}$ はガスの比体積 (m^3/kg)、 A_v は垂直円筒容器の断面積 (m^2)、 k_∞ は気泡上昇の相関パラメータ (-)、 $\sigma_{l,0}$ は表面張力 (N/m)、 g_n は重力加速度 (m/s^2)、 $\rho_{g,0}$ はガス密度 (kg/m^3)、 $\rho_{l,0}$ は液の密度 (kg/m^3) である。図 2-2 の中には 2 つの判定線が設けられており、発泡がなく、また低粘性液体 ($Q_{l,0} < 0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) では、暴走時にはチャーン乱流が発生するとし、2 本ある判定線のうち、上側の判定線を使用することになっている。また、高粘性または発泡性の物質については、暴走時は均質流が発生するとされており、下側の判定線を使用することになっている。容器上部に設置する安全弁において、初期液充填率 ψ_0 の容器内で反応暴走が発生すると、プロットは左から右へ移動することとなり、限界液充填率 ψ_{limit} を超えた場合には、気体単相流で安全弁から吹出している途中で、一時的にまたは継続的に二相混合物が吹き出すこととなる。

$$u_{g,0} = Q_{m,g,out} \frac{v_{g,0}}{A_v} \quad (\text{式 2-6})$$

$$u_\infty = k_\infty \frac{[\rho_{l,0} g_n (\rho_{l,0} - \rho_{g,0})]^{1/4}}{\sqrt{\rho_{l,0}}} \quad (\text{式 2-7})$$

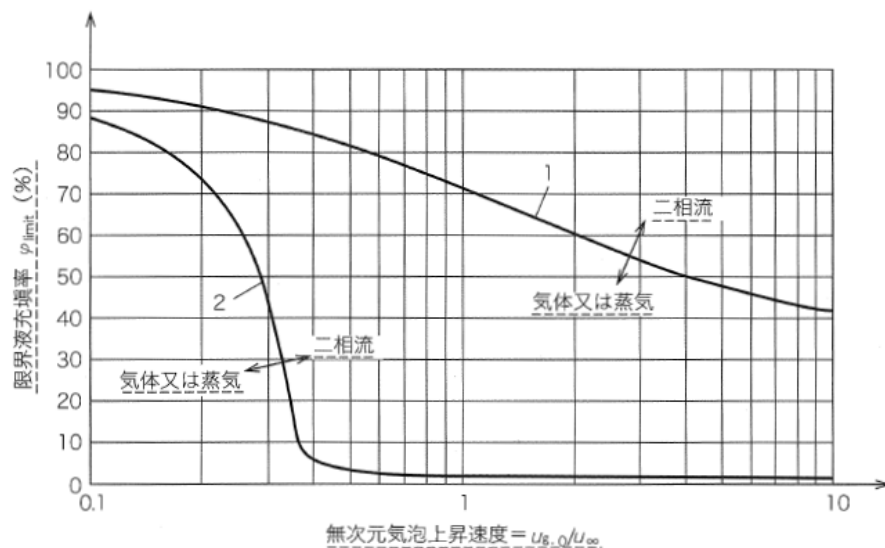


図 2-2 気液二相流の判定線図⁸⁰⁾

④均質に分散する気泡が液中で発生する場合の計算

安全弁から吹き出す際の流動形態が、単相流または二相流のいずれかを判定するために、次の様な手順で計算を行う。

- a) 図 2-2 および式 2-6 における空塔速度を算出するために、安全弁入口の流動形態を気体又は蒸気の単相流と仮定する。
- b) 反応系の種類に応じて、加圧系から放出する気体又は蒸気の吹出し必要質量流量を決定する。
- c) 図 2-2 を用いて、垂直円筒容器の気体の見掛け速度 $u_{g,0}$ (式 2-6)、及び液中における気体又は蒸気の気泡上昇の終末速度 u_{∞} (式 2-7) から限界液充填率 ψ_{limit} を決定する。発泡しない系かつ低粘性液体 (粘度 $< 0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) の場合は、上側の $k_{\infty}=1.53$ の曲線を適用し、粘性の高い液体 (粘度 $\geq 0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 又は発泡する系に対しては、下側の $k_{\infty}=1.18$ の曲線を適用する。但し、これらの数値が適用可能な垂直円筒容器の高さと内径との比は、約 2:1~3:1 であり、高さと内径との比がこれより大きい垂直円筒容器、水平容器、又は球形容器の場合は特別に考慮しなければならない。
- d) 検討する容器の初期液充填率 ψ_0 と限界液充填率 ψ_{limit} とを次によって比較する。
 - 1) ケース 1: $\Phi_0 \geq \psi_{\text{limit}}$ 初期液充填率が限界液充填率以上の場合は、安全弁のサイジングに対して二相流を前提とした計算を行う。
 - 2) ケース 2: $\Phi_0 < \psi_{\text{limit}}$ 初期液充填率が限界液充填率未満の場合は、安全弁のサイジングに対して気体単相流を前提とした計算を行う。

以上の手順のうち、b)については、以下に分類した b-1)~b-3)の反応系の種類に応じて、加圧系から放出する気体又は蒸気の吹出し必要質量流量を決定する。

b-1) 緩和系に対しては、加圧系から放出する気体又は蒸気の吹出し必要質量流量 $Q_{m,out}$ (kg/s) は式 2-8 および 2-9 により計算を行う。

$$Q_{m,out} = \frac{\dot{Q}}{\Delta h_{v,0}} \frac{1}{\dot{Q}_{in}^*} \quad (\text{式 2-8})$$

$$0 = \dot{Q}_{acc}^* - \dot{Q}_{in}^* + v^* \left(\dot{Q}_{acc}^* - \ln \left[\frac{v^* \dot{Q}_{mean}^*}{\dot{Q}_{in}^*} \right] \right) \quad (\text{式 2-9})$$

ここで、 \dot{Q} は設定条件および最高許容アキュムレーション圧力条件における熱暴走反応による加圧系への平均入熱 (W)、 \dot{Q}_{in}^* は全入熱 (W) と蒸発によって除去する単位時間当たりのエネルギー量 (W) との比 (-)、 \dot{Q}_{acc}^* は顕熱と潜熱の比 (-)、 v^* は無次元比容積 (-)、 \dot{Q}_{mean}^* は設定条件および最高許容アキュムレーション圧力条件における熱暴走反応による加圧系への平均無次元入熱 (-)、 $\Delta h_{v,0}$ はサイジング条件における蒸発潜熱 (J/kg) である。

b-2) 気体放出系に対しては、加圧系から放出する気体又は蒸気の吹出し必要質量流量 $Q_{m,out}$ (kg/s) は、式 2-10 により計算を行う。

$$Q_{m,out} = \Gamma_0 M_0 \quad (\text{式 2-10})$$

反応を伴う系では、液体の単位質量当たりの気体発生速度 Γ_0 (kg/s/kg) と実機における液の質量により吹出し必要質量流量が推算される。気体発生速度は実験により決定するのが望ましいとされており、断熱熱量計内での熱暴走反応中の圧力上昇の測定結果を用いるとされている。ISO では、この断熱熱量計は VSP2 の様な ϕ 値が小さい密閉系の装置を想定していると考えられ、国内で普及している ARSST や ARC を使用する場合には、注意が必要である。例えば、ARSST については、開放系のセルを使用した実験装置であるため、蒸気的发生速度は精確には測定することが出来ない。また、ARC については、 ϕ 値が大きいため断熱温度上昇が小さくなり、暴走終期の分解反応等を見逃す可能性があるため、 ϕ 補正による外挿が適切か否かを確認することが必要であると考えられる。もし、暴走反応が沸点により緩和せず、吹出し中にも温度が継続して上昇する可能性がある場合は、気体発生速度は吹き出し圧におけるガス発生速度ではなく、測定（または推測）された最大速度としなければならない。

b-3) 混成系（気体及び蒸気を発生する系）に対しては、加圧系から放出する気体又は蒸気の吹出し必要質量流量 $Q_{m,out}$ (kg/s) は、式 2-11 による。

$$Q_{m,out} = \frac{\dot{Q}}{\Delta h_{v,0}} + \Gamma_0 M_0 \quad (\text{式 2-11})$$

液体の蒸発によって系が緩和する場合であっても、サイジング圧力は最高許容アキュムレーション圧力と等しくすることが望ましい。すなわち、 $Q_{in}^*=1$ とする。

手順3：吹出し必要流量の計算⁹⁴⁾⁻¹³⁵⁾

容器内圧力を最高許容アキュムレーション圧力以下に保持するための吹出し必要流量を予測する計算式が示されている。これらの一連の式は、圧力上昇の原因となるプロセスのずれのタイプに依存しており、ISO規格では、圧力上昇の原因として以下の3例が示されている。

- a) 保護する装置への過大流入（調節弁の故障など）
- b) 火災加熱又は外部加熱による入熱の増加
- c) 熱暴走反応

本論文は反応暴走を想定した研究であるため、c)のみを以下に記載した。

c) 熱暴走反応による圧力上昇

吹出し必要流量の計算のためには、まず、圧力上昇の原因となる液相での反応系の種類を、緩和系（蒸気圧系）、気体放出系、又は両方の特性を示す混成系のいずれに該当するかを特定する必要がある。緩和系では、化学反応による発熱は液相物質の蒸発に使用され、気液平衡を形成するまで蒸発が継続する。安全弁の設計圧力以下では、蒸発による系内圧力上昇に伴い、液相の沸点が上昇するため、沸騰しない状態で系内の圧力上昇が継続する。適切な圧力逃しの設計を行った場合は、設定圧力下で液相が沸騰する状態となり、温度上昇は停止し、ガス発生速度が一定となる。気体放出系は化学反応によって非凝縮性の気体が発生する系であり、それによる圧力上昇と比較して蒸発の影響が無視できるほど小さい系である。この場合、蒸発等により気体が持ち去る熱量が比較的小さいため、安全弁から圧力を放出している際にも温度および反応速度は上昇し続けるという特徴がある。温度は反応がほぼ終了するまで上昇し続ける。混成系では、系内の圧力上昇は非凝縮性気体の発生および温度上昇に伴う蒸気発生両方に依存する。安全弁からの吹出し条件における反応速度、および熱又は気体の発生速度については、VSP2の様な断熱熱量計を使用して測定することが必要である。混合物質等の暴走時には、液相での反応の種類は、液相内の組成や反応の変化により、安全弁から放圧している過程で変化する可能性もあり、現象として複雑なケースも存在する。吹出し必要質量流量の計算式は、液相での反応の種類に応じて異なる式が提案されており、緩和系、気体放出系および混成系に対する式は次の通りである。

① 緩和系（蒸気圧系）

加圧系からの二相流の吹出し必要質量流量 $Q_{m,out}$ (kg/s) は、式 2-12 による。

$$Q_{m,out} = \frac{\dot{Q}}{(\sqrt{v^*} + \sqrt{\dot{Q}_{acc}^*})^2} \quad (\text{式 2-12})$$

安全弁入口フランジ部での均質二相混合物の比容積は、サイジング条件における加圧系の均質二相混合物の比容積 v_0 (m³/kg) に等しいと仮定されている。サイジング条件における加圧系の均質二相混合物の比容積の平均値は、式 2-13 の通りである。

$$v_0 = \dot{x}_0 v_{g,0} + (1 - \dot{x}_0) v_{l,0} \quad (\text{式 2-13})$$

サイジング条件におけるクオリティ x_0 (-)、すなわち、気体の質量流量と二相混合物の質量流量との比は、ボイド率 ε_0 (-) を使用して、式 2-14 の様に表される。

$$\dot{x}_0 = \frac{\varepsilon_0 v_{l,0}}{(1 - \varepsilon_0) v_{g,0} + \varepsilon_0 v_{l,0}} \quad (\text{式 2-14})$$

式 2-12 において、 Q^*_{acc} は顕熱と潜熱との比であり、これは更なる温度上昇 ΔT_{over} (K) に比例する。 ΔT_{over} (K) は、式 2-15 に示すように、吹出し中の最高圧力 P_{over} での飽和温度 $T_{sat}(p_s)$ と、サイジング圧力 P_0 での飽和温度 $T_{sat}(p_0)$ との温度差である。

$$\Delta T_{over} = T_{sat}(P_{over}) - T_{sat}(P_0) \quad (\text{式 2-15})$$

ここで P_{over} (Pa) は、加圧系の最高許容アキュムレーション圧力 P_{MAA} (Pa) を超過しない様に設計すべきであり、超過圧力 ΔP_{over} (Pa) を式 2-16 に示す。

$$\Delta P_{over} = P_{over} - P_0 \leq P_{MAA} - P_0 \quad (\text{式 2-16})$$

一般的には、超過圧力 ΔP_{over} は、吹出し圧力（ゲージ圧力）の 10%～30% の範囲で設定する。超過圧力を 0 とする場合は、 $Q^*_{acc}=0$ となり、超過圧力を大きくすることによって必要な安全弁のサイズは大幅に小さくなる。

加圧系への化学反応による入熱 Q (W) は、式 2-17 に示すように、 P_0 及び P_{over} に対応する断熱系での温度上昇速度 $\left(\frac{dT}{dt}\right)_0$ および $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{over}$ を平均することによって求める。

$$\dot{Q} = \frac{M_0 c_{p,l,0}}{2} \left[\left(\frac{dT}{dt}\right)_0 + \left(\frac{dT}{dt}\right)_{over} \right] \quad (\text{式 2-17})$$

最大温度上昇速度が P_0 と P_{over} との間で生じる場合は、温度上昇速度の平均値を使用する代わりに最大温度上昇速度を使用する。

通常、安全弁の設定圧力は機器の設計圧力以下、また最高運転圧力より低く設定するのが望ましい。緩和系の反応暴走の場合は、設定圧力を低く設定することによって、より低い沸点における反応速度下のガス発生速度で吹き出すことになるため、吹き出し流量ならびに安全弁の必要口径を小さくすることが可能である。

②気体放出系および混成系

気体放出系及び混成系における二相流の吹出し必要質量流量 $Q_{m,out}$ (kg/s) は、式 2-18 の通りである。

$$Q_{m,out} = \Gamma_0 M_0 \frac{u_{g,0}}{v_0} \quad (\text{式 2-18})$$

緩和系では、安全弁からの吹出し時に圧力および温度に対して許容範囲を設けて、設定圧力下での状態と許容範囲内での状態の平均値を使用し、必要口径を推算したのに対し、気体放出系及び混成系では、推算方法を簡略化しつつ、解析結果を安全側に維持するため、吹出しに伴う系内の質量損失を考慮しないモデルが提案されている。吹出し中の容器からの反応物の質量損失を考慮すれば、より正確かつ現実的な予測も可能であるが、暴走時の液面を実験的に計測することは容易ではない。また、この質量損失は、容器内で気体により持ち上げられた液面の挙動の影響を大きく受け、更にこの液面上昇挙動は、安全弁入口における流体のクオリティに影響を及ぼす。容器内の流動形態を均質とみなす仮定を置いているが、実際には気液二相流が発展するまでは、容器上層部の方が気相の割合が大きく、下層部の方が気相の割合が小さいことが想像されるため、均質流として質量損失を考慮した場合は、質量損失量を過大評価することになる可能性があり、結果として圧力上昇を過小評価し、安全側ではない結果を導いてしまう可能性がある。このように、質量損失の考慮は流動形態の現実的なモデルに強く依存するため、ISO 法で記載されている方法は、吹出し中の質量損失を考慮していない。最大気体発生速度は、手順 1 に示すサイジングケースを仮定したシナリオにおいて、断熱条件で熱暴走する際の値であることが重要である。多くの場合、気体発生速度は VSP2 の様な専用の実験装置を用いて測定する。この最大気体発生速度を用いた計算は、吹出し中に最大気体発生速度となる前に反応器が空になる場合は、過大なサイズとなる可能性がある。混成系の吹出しについては、ガス発生速度として、非凝縮性ガスと蒸気の発生速度が合わさった数値が実験的に取得されるが、実機と実験容器内の液面高さが同様であれば、式 (31) を使用することで、実機の滞留量におけるガス発生速度を算出することが可能であると考えられる。

手順 4：安全弁の吹出し可能な質量流束の計算

安全弁のサイジングの基本は、安全弁を通過する等エントロピー流れに対するエネルギー保存式である。ここで、等エンタルピー流れとは、流体の粘性を考慮しないため、系内でのせん断応力による摩擦熱が発生せず、系内における熱の発生や系外への熱の散逸もない断熱過程であり、また可逆的な状態量として取り扱うことを意味している。基礎式はベルヌーイの式であり、安全弁からの放出前後のエネルギー保存の式として、式 2-19 の様に書くことが出来る。

$$\frac{u^2}{2} + \int \frac{dp}{\rho} = \text{Const.} \quad (\text{式 2-19})$$

いま、加圧系からの物質の放出を考えており、圧力差がない場合は加圧系からの放出は起こらないため、 $\int dp/\rho=0$ となり、物質の移動速度もゼロであるため、ベルヌーイの式の右辺も $\text{Const}=0$ となる。従って、式 2-19 を変形し、辺々に安全弁の設定圧における密度 ρ_{seat} を乗じると、式 2-20 の様になり、これは ISO 法の式 2-21 の様に、理想ノズル（断熱かつ摩擦なし）を通過する質量流束 \dot{m}_{ideal} ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$) として書くことが出来る。

$$u^* \rho_{\text{seat}} = \rho_{\text{seat}} \left(-2 \int \frac{dp}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{式 2-20})$$

$$\dot{m}_{\text{ideal}} = \frac{1}{v_{\text{seat}}} \left(-2 \int_{P_0}^{P_{\text{seat}}} v dP \right)^{1/2} \quad (\text{式 2-21})$$

この積分値を求めるためには、サイジング圧力 P_0 から最も狭い流路断面（通常は、のど部又はカーテン部）における圧力 P_{seat} までの等エントロピ変化に沿って、二相混合物の比容積 v を圧力の関数として把握する必要がある。一般に、気相部および液相部の各物質の熱力学的物性値は、データベース又は実測から得ることが可能であり、実測する場合は平衡条件下で各相について個別に測定を行う。また、二相混合物の物性パラメータとしては、式 2-13 の様にクオリティで重みづけした気相および液相の比容積を線形加算することにより、二相混合物の比容積を推算している。そこで、安全弁を通過する二相混合物の比容積を任意の場所での圧力条件下で計算するために簡略化した状態方程式として、関数 $v(p)$ と近似した ω パラメータが開発された。 ω パラメータは、均質平衡流の仮定に基づいたモデルであり、Leung は関数 $v(p)$ を線形と仮定した式 2-22 を提案した。これは、設定圧力 P_0 における流体の熱力学的物性値だけが必要となり、一点法と呼ばれ、より容易に解析が実施可能である。式 2-23 の右辺第一項は既に存在する気泡による二相流の圧縮性を示し、右辺第二項は相変化（蒸発またはフラッシュ）による二相流圧縮性を示すものである。

$$\omega = \frac{x_0 v_{g,0}}{\kappa_0 v_0} + \frac{C p_{l,0} P_0 T_0}{v_0} \left(\frac{v_{g,0} - v_{l,0}}{\Delta h_{v,0}} \right)^2 \text{ N} \quad (\text{式 2-22})$$

その後、更なる予測精度向上の検討が為され、式 2-23 の様な ω パラメータが定義された。これは、安全弁の設定圧およびその圧力における比容積、また安全弁ののど部での圧力およびその圧力における比容積という 2 箇所の圧力および物性値を取り扱う必要があり、二点法と呼ばれる。精度は改善されているが、のど部の圧力 P_{seat} が不明であることから、 P_0 の 80% や 90% の値を近似的に使用することがあるが、ISO では一点法と組み合わせて使用される。

$$\omega = \frac{\left(\frac{v_{\text{seat}}}{v_0} - 1 \right)}{\left(\frac{P_0}{P_{\text{seat}}} - 1 \right)} \quad (\text{式 2-23})$$

ここで、 ν_{seat} は、安全弁の最も狭い流路断面における気液二相混合物の比容積 (m^3/kg) である。また、 ω パラメータの範囲は式 2-24 の範囲であり、値が大きくなるほど圧縮性が増加することになる。

$$0 \leq \omega \leq 100 \quad (\text{式 2-24})$$

ω パラメータの値により、安全弁から放出される流動形態は具体的には以下の様に整理することが出来る。

- ・ $\omega=0$: 液体单相流
- ・ $0 < \omega < 1$: フラッシュしない気液二相流 (気体放出系)
- ・ $\omega=1$: 非凝縮性気体の单相流
- ・ $1 < \omega \leq 100$: フラッシュする気液二相流 (緩和系、混成系)

式 2-21 の安全弁からの吹出し質量流束の式に、式 2-23 の ω パラメータを代入し、更に式 2-25 の関係式を用いて式変形を行うと、式 2-26~2-31 の様になる。

$$\eta = \frac{P}{P_0} \quad (\text{式 2-25})$$

$$\frac{\rho_0}{\rho} = \omega \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right) + 1 \quad (\text{式 2-26})$$

$$\dot{m}_{\text{ideal}} = \rho (-2)^{1/2} \left(\int_{P_0}^P \frac{\omega}{\rho_0} \left\{ \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right) + 1 \right\} dP \right)^{1/2} \quad (\text{式 2-27})$$

$$\dot{m}_{\text{ideal}} = \rho (-2)^{1/2} \left(\frac{1}{\rho_0} \right)^{1/2} \left(\int_1^\eta \omega \left\{ \left(\frac{1}{\eta} - 1 \right) + 1 \right\} d(\eta P_0) \right)^{1/2} \quad (\text{式 2-28})$$

$$\dot{m}_{\text{ideal}} = \rho (-2)^{1/2} \left(\frac{1}{\rho_0} \right)^{1/2} P_0^{1/2} \{ \omega \ln \eta + (\omega - 1)(\eta - 1) \}^{1/2} \quad (\text{式 2-29})$$

$$\dot{m}_{\text{ideal}} = \rho_0 \frac{1}{\omega \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right) + 1} \left(\frac{1}{\rho_0} \right)^{1/2} P_0^{1/2} [-2 \{ \omega \ln \eta + (\omega - 1)(\eta - 1) \}]^{1/2} \quad (\text{式 2-30})$$

$$\frac{\dot{m}_{\text{ideal}}}{\sqrt{P_0 \rho_0}} = \frac{\sqrt{-2 \{ \omega \ln \eta + (\omega - 1)(\eta - 1) \}}}{\omega \left(\frac{1}{\eta} - 1 \right) + 1} \quad (\text{式 2-31})$$

臨界流れにおいては式 2-32 の様な関係式があり、式 2-31 と連立させて解くと、式 2-33～2-37 の様になる。

$$\frac{\dot{m}_{ideal}}{\sqrt{P_0\rho_0}} = \frac{\eta_{crit}}{\sqrt{\omega}} \quad (式 2-32)$$

$$\frac{\sqrt{-2\{\omega \ln \eta_{crit} + (\omega - 1)(\eta_{crit} - 1)\}}}{\omega \left(\frac{1}{\eta_{crit}} - 1\right) + 1} = \frac{\eta_{crit}}{\sqrt{\omega}} \quad (式 2-33)$$

$$\frac{-\omega \ln \eta_{crit} - (\omega - 1)(1 - \eta_{crit})}{\omega^2 \left(\frac{1}{\eta_{crit}} - 1\right)^2 + 2\omega \left(\frac{1}{\eta_{crit}} - 1\right) + 1} = \frac{\eta_{crit}^2}{2\omega} \quad (式 2-34)$$

$$\begin{aligned} & -2\omega^2 \ln \eta_{crit} - 2(\omega^2 - \omega)(1 - \eta_{crit}) \\ & = \omega^2 \left(\frac{1}{\eta_{crit}} - 1\right)^2 \eta_{crit}^2 + 2\omega \eta_{crit}^2 \left(\frac{1}{\eta_{crit}} - 1\right) + \eta_{crit}^2 \end{aligned} \quad (式 2-35)$$

$$\begin{aligned} & \eta_{crit}^2 + 2\omega^2 \ln \eta_{crit} + 2\omega^2(1 - \eta_{crit}) + \omega^2(1 - \eta_{crit})^2 \\ & - 2\omega \eta_{crit}(1 - \eta_{crit}) + 2\omega(1 - \eta_{crit}) = 0 \end{aligned} \quad (式 2-36)$$

$$\eta_{crit}^2 + 2\omega^2 \ln \eta_{crit} + 2\omega^2(1 - \eta_{crit}) + (\omega^2 - 2\omega)(1 - \eta_{crit})^2 = 0 \quad (式 2-37)$$

式 2-37 の中で、 ω と η_{crit} を繰り返し計算により算出するか、または、 $\omega \geq 2$ の範囲については、式 2-38 の近似式を適用することによって算出することも可能である。

$$\eta_{crit} = 0.55 + 0.217 \ln \omega - 0.046 (\ln \omega)^2 + 0.004 (\ln \omega)^3 \quad (式 2-38)$$

以上の ω パラメータと η および無次元化された質量流束の関係性は、図2-3の様に、様々な物質について実験的にも確認されている。図2-3において、 G_c は m_{ideal} と同じ質量流束である。

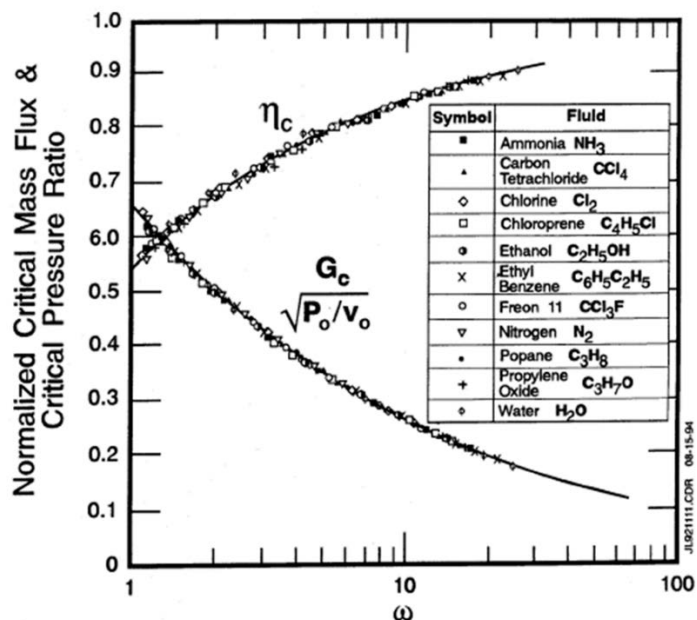


図2-3 ω パラメータ、臨界圧力比 η_{crit} および臨界流れの質量流束 G_c の相関性¹⁰⁾

以上、 ω パラメータと関連するパラメータの導出について記載したが、ISOには ω パラメータの算出および吹き出し流量の推算は、フラッシュする液体と、フラッシュしない液体の2つについて、以下のa)およびb)の様に記されている。

a) ケース1：フラッシュする液体に対しては、手順1~3に示すようにオメガパラメータを計算する。

1) 手順1 ω パラメータの算出

式2-37または式2-38を用いて、均質平衡流に対する臨界圧力比 η_{crit} を計算する。ここで、臨界圧力比 $\eta_{crit}=p_{crit}/p_0$ である。手順1では、オメガを計算する式2-39に、 $N=1$ を代入した仮の ω パラメータである ω_{eq} を使用する。この ω_{eq} を使用して式2-37または2-38を使用して η_{crit} を算出する。

$$\omega_{eq} = \frac{x_0 v_{g,0}}{\kappa_0 v_0} + \frac{C p_{l,0} P_0 T_0}{v_0} \left(\frac{v_{g,0} - v_{l,0}}{\Delta h_{v,0}} \right)^2 \quad (\text{式 2-39})$$

2) 手順2 沸騰遅延因子Nの算出

安全弁からの吹き出し流体として、均質平衡流（沸騰遅延及び気相と液相との流速差を無視）を仮定する場合、短いノズルを通過する流れ、およびクオリティの小さい流れに対しては十分に適しているとはいえないため、これらの流れにも適用可能とするために、熱力

学的な非平衡を表現する研究が為された。Osakabe ら、Diener および Schmidt は、Leung の ω 法を修正する検討を行い、ISO では安全弁のサイズを過大評価する可能性を軽減するために非平衡の影響を考慮する沸騰遅延因子 N を導入した修正 ω 法を採用している。

低粘性液体 ($Q_{1,0} < 0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) の場合、均質非平衡流に対する沸騰遅延因子 N を式 2-40 で計算する。ここで、 a は沸騰遅延の相関パラメータであり、安全弁の場合は $2/5$ に等しいとされている。

$$N = \left[x_0 + \frac{Cp_{l,0}P_0T_0(v_{g,0} - v_{l,0})}{\Delta h_{v,0}^2} \ln\left(\frac{1}{\eta_{crit}}\right) \right]^a \quad (\text{式 2-40})$$

図 2-4 は、均質平衡流で $N=1$ の条件で求めたオメガパラメータ（オリジナルの ω 法の定義）と、均質非平衡流に対して式 2-40 に従って計算するオメガパラメータとの違いの比較を示したものである。特に入口条件のクオリティが小さい場合に、沸騰遅延因子 N により ω の値は大きく異なっており、より適切に二相流の質量流束を予測するために沸騰遅延因子 N が有用である。高粘性液体 ($Q_{1,0} \geq 0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) の場合は、 $N=1$ である均質平衡二相流を仮定することが望ましい。

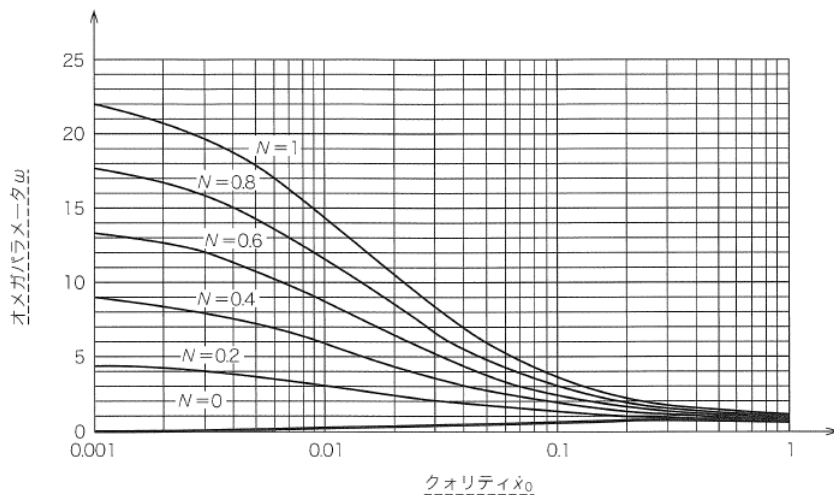


図 2-4 沸騰遅延因子およびクオリティの各条件における ω パラメータの違い⁸⁰⁾
(スチレンおよびエチルベンゼン混合物の重合反応の例)

3) 手順 3 ω パラメータの再計算

式 2-39 および式 2-40 の計算結果 ($N < 1$) を用いて、均質非平衡流に対する ω パラメータを計算する。

b) ケース 2：フラッシュしない二相流に対しては、オメガパラメータ ω は式 2-41 により算出する。

$$\omega = \frac{x_0 v_{g,0}}{\kappa_0 v_0} \cong \varepsilon_0 \quad (\text{式 2-41})$$

以上の a) または b) の手順により ω パラメータを算出した後に、安全弁から吹出し可能な質量流束 \dot{m}_{sv} (kg/m²s) を式 2-42 により推算する。

$$\dot{m}_{sv} = K_{dr} \dot{m}_{ideal} = K_{dr} C \sqrt{\frac{2P_0}{v_0}} \quad (\text{式 2-42})$$

\dot{m}_{sv} は、理論完全ノズル（断熱かつ摩擦なし）を通過する理想質量流束 \dot{m}_{ideal} を公称降格吹出し係数 K_{dr} によって減じることにより算出されている。理想質量流束は、 ω パラメータの関数である流量係数 C により推算される。吹出し係数 K_{dr} については実験的に決定することが望ましく、一般に、安全弁製造業者は单相の低粘性液体流れに対する値 $K_{dr,l}$ 、および気体单相流の臨界流れに対する値 $K_{dr,g}$ のみを提供する。二相流の吹出し係数 $K_{dr,2ph}$ の実験値を入手できない場合は、式 2-43 および式 2-44 に示すように、单相流に対する公称降格吹出し係数を用いて加重平均法で決定することが望ましい。

$$K_{dr,2ph} = \varepsilon_{seat} K_{dr,g} + (1 - \varepsilon_{seat}) K_{dr,l} \quad (\text{式 2-43})$$

$$\varepsilon_{seat} = 1 - \frac{v_{l,0}}{v_0 \left[\omega \left(\frac{1}{\eta} - 1 \right) + 1 \right]} \quad (\text{式 2-44})$$

この推奨式は、二相流の降格吹出し係数の値が液体单相の降格吹出し係数と気体单相の降格吹出し係数との関に存在するという仮定に基づいている。また、 $K_{dr}=0.85$ および $N=1$ とすると、安全弁からの吹出し可能な質量流束 \dot{m}_{sv} は、API STD 520 に一致する。

次に、理想質量流束 \dot{m}_{ideal} は、流量係数 C 、加圧系のサイジング条件における圧力 P_0 、および均質二相混合物の比容積 v_0 の関数であり、式 2-31 に示す関係から流量係数 C に相当する部分を抜き出すと、式 2-45 の様になる。

$$C = \frac{\sqrt{\omega \ln \left(\frac{1}{\eta} \right) - (\omega - 1)(1 - \eta)}}{\omega \left(\frac{1}{\eta} - 1 \right) + 1} \quad (\text{式 2-45})$$

ここで、気体单相流及び二相流の場合は、安全弁の最も狭い流路断面において臨界流れ（閉塞流れ）に達するかどうかを確認する必要がある。安全弁の出口フランジでの背圧とサイジング圧力との比 $\eta_b = p_b/p_0$ が、臨界圧力比 $\eta_{crit} = P_{crit}/P_0$ より小さいときに臨界流れとなる。すなわち、 $\eta_b \leq \eta_{crit}$ であるなら閉塞流れとなり、質量流束は最大値に達する。最も狭い流路断面において、圧力はこの臨界圧力より低下できないため、式 2-45 の流量係数の計算に対して、圧力比 η は η_{crit} とおく必要がある。一方、亜臨界流れの場合は、質量流束は背圧に等しくなり、 $\eta = \eta_b$ として流量係数を計算する。

2.2 プロセスシミュレータを使用した詳細モデルの構築¹³⁶⁾⁻¹⁴⁷⁾

本研究では、詳細モデルを構築するための環境として、図 2-5 に示す様に、プロセスシミュレータソフトの 1 つである Aspen Technology 社製の Aspen (Aspen はソフトウェアの総称であり、実際に使用した個別のソフトは Aspen Plus、Aspen Dynamics および Aspen Custom Modeler の 3 つ) を使用した。Aspen は、化学プロセスに特化したシミュレーションソフトウェアであり、さまざまな化学物質における熱パラメータや相平衡物性が収録されており、安全弁の口径推算に使用することが可能である。

まずここでは、計算の流れについて概要を記す。まず始めに、Aspen plus により定常状態の静的モデルを作成することが必要である。一連の収支式を閉じるためには、反応式、反応速度、反応物と生成物の生成熱といった反応に関する情報を定義し、更に機器の大きさや滞留量等のプロセスの情報も設定することが必要である。但し、反応暴走が発生する様なモデルでは定常状態が存在せず、Aspen Plus では収束計算が出来ないので、反応が進行しないように反応器内の温度を低くしてモデル化し、定常状態として収束させることが必要である。収束させたモデルを Aspen Dynamics へエクスポートし、Task 機能を使用して、反応器へ熱を与え、反応器内の温度を上昇させることで、反応暴走が発生させるという手順で暴走のシミュレーションを行い、ARSST の実験結果と同様の結果が得られるかを確認し、速度パラメータ等の妥当性の確認とした。安全弁のモデルについては、気相単相流のモデルは Aspen Dynamics に機能として組み込まれているが、気液二相流のモデルは組み込まれていない。したがって、ISO 法の気相単相流/気液二相流のモデル式を Aspen Custom Modeler で作成し、Aspen Dynamics へサブルーチンプログラムとして組み込むこととした。Aspen では、温度、圧力、液面、濃度、流量などのパラメータの収支を全て取っており、ISO では反応器内の滞留量は一定という前提条件が置かれていたが、本詳細シミュレーションでは暴走過程の液面変動を経時的に推算することが可能であり、その変動が必要口径に及ぼす影響も考察することが可能である。更に、排ガスラインの様な開放部も考慮できる様に、Aspen Custom Modeler でプログラムを作成した。

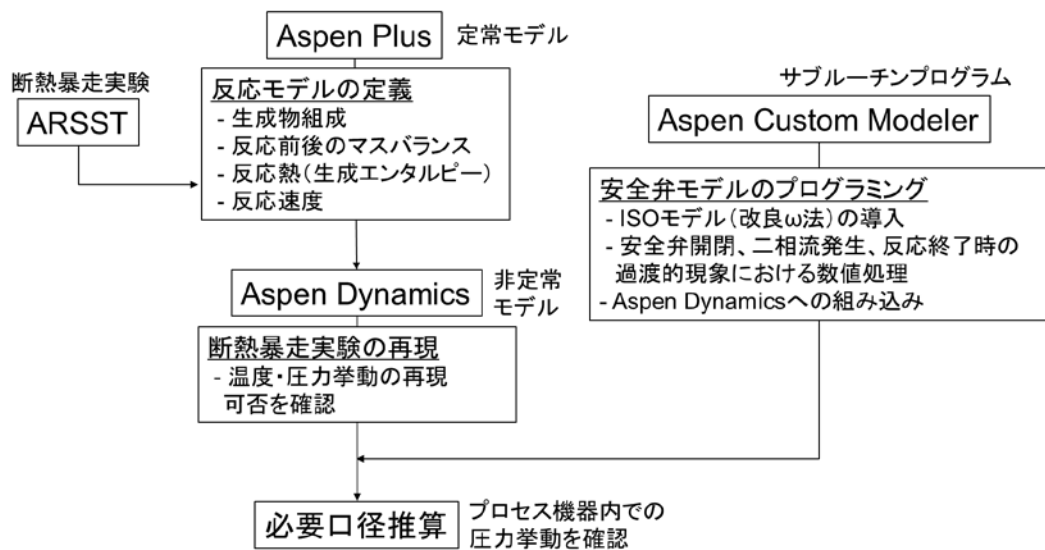


図 2-5 Aspen を使用した詳細モデルの構築手順

2.2.1 モデルプロセス ¹⁴⁸⁾⁻¹⁵¹⁾

本研究では、日本、韓国、台湾で反応暴走による重大事故が多発していたメチルエチルケトンパーオキシド (MEKPO: Methyl Ethyl Ketone Peroxide) を題材とし、解析モデルの構築に取り組んだ。MEKPO はよく知られている不安定な有機過酸化物であり、事故を多く経験した東南アジアの国々では、特に MEKPO の分解に関する多くの研究があり、反応暴走は高温条件下または不純物の混入により発生することが知られているが、安全弁の必要口径を検討した研究や報告書はこれまでに目にしたことがない。本研究では、図 2-6 に示す様な架空のプロセスを設定し、解析を実施した。反応器では、メチルエチルケトン (MEK: Methyl Ethyl Ketone) に過酸化水素を反応させて MEKPO を生成させる反応を行っており、反応は発熱反応であるため、除熱を行うことで、常温、常圧下で運転を行っている。溶媒はフタル酸ジメチルとトルエンの混合溶媒であり、MEKPO は質量分率で 28wt%含有しているものとした。反応器の大きさは、径 1.5m、長さ 3m であり、この反応器の上部に安全弁が接地されており、設定圧は 400kPag をベースケースとし、必要口径の推算を行った。想定した異常シナリオとしては、冷却異常で反応器内の温度が上昇し、MEKPO が分解暴走し、生成した非凝縮性ガスや溶媒蒸気により圧力上昇するものとした。

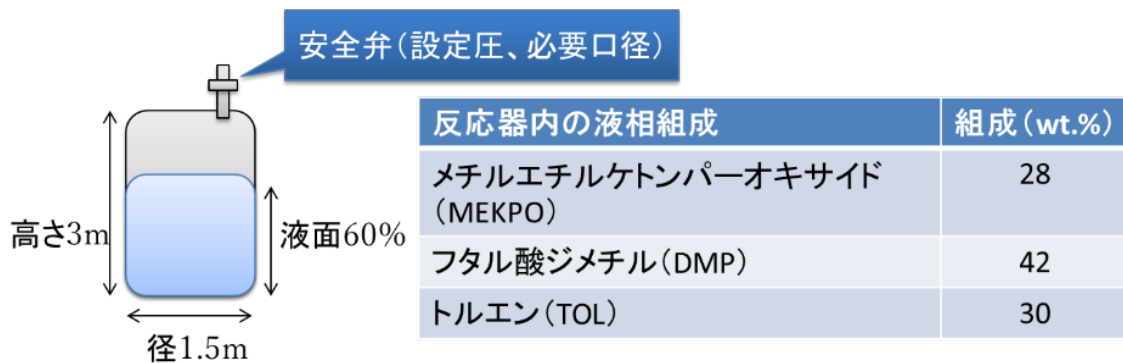
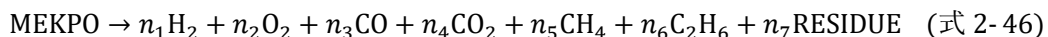


図 2-6 詳細シミュレーションに使用するモデルプロセス

2.2.2 マスバランス

反応モデルを作成するためには、反応前後の物質収支を取る必要があり、式 2-46 に示すように、MEKPO の分解前後において、C、H および O の各分子の数が等しくなるように生成物を与える必要が有る。



生成物のガス組成については、図 2-7 の様に ARSST 装置に ARC の金属容器を ARSST の一端に設置して発生ガスを補修し、350mL の ARSST 装置内の残圧およびガスクロマトグラフィーによる分析によりモル数を決定した。残圧については、これらの非凝縮性ガスが暴走時に発生する圧力の一部となるために、ここでは非常に重要なデータである。また、ガスクロマトグラフィーによる分析は、あくまで式 2-46 に示した各組成のモル数は概算値となるが、気相および液相の生成物は、安全弁から放出された後には計算には使用されないため、厳密に組成を同定することは重要ではない。液相成分については、暴走時には様々な物質が生成していることが考えられるため、分析による同定は困難でと考えられ、残渣という意味の RESIDUE という物質を定義して、C、H および O の各分子の数が合うように $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ の x 、 y および z を合わせこむことで物質収支を取った。



図 2-7 ARSST による暴走時の発生ガスの補足

2.2.3 反応速度解析

反応速度は、ARSST での暴走実験により得られた温度データを使用し、反応は終始変わらないものと仮定して、1 次のアレニウス式でフィッティングを行い、速度パラメータ E_a および A を算出した。MEKPO の実際の濃度は測定出来ていないため、暴走終了時には MEKPO の濃度は 0 になったと仮定し、また MEKPO の濃度変化と温度上昇に相関性があるとし、以下の式 2-47 を使用して解析を行った。

$$r = \frac{d}{dt} \left\{ n_{0|MEKPO} \left(1 - \frac{T - T_0}{T_{max} - T_0} \right) \right\} = A_{pre} \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) [MEKPO] \quad (\text{式 2-47})$$

但し、データ解析において、ARSST の暴走実験で測定された圧力データと温度データを確認したところ、図 2-8 の様に、暴走時のピーク値の時間に 10 秒程度の差があることを確認した。これは、最も激しい暴走終期において、熱電対による温度測定に時間遅れが出ているためであり、温度データのみを使用して速度パラメータを推算することは、暴走時の挙動を過小評価する可能性があると考えた。圧力センサーの方が時間分解能が良いため、圧力上昇のピーク値までが暴走が発生している時間帯と考え、そのピーク値の手前の温度データまでをアレニウス式でフィッティングし、圧力上昇のピーク値の時間まで外挿したものが、真の温度挙動であると推測した。最高到達温度については、実験データにおける冷却直線を使用し、発熱曲線との交点が最高到達温度とした。

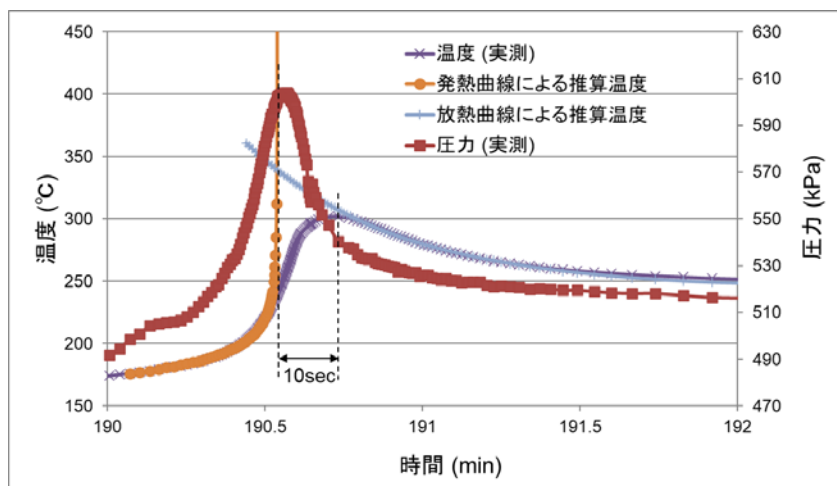


図 2-8 ARSST による実験結果（反応暴走における温度と圧力の経時変化）
および発熱速度と放熱速度から補正した温度データ

実験により得られた温度データおよび補正した温度データをそれぞれ1次のアレニウス型の反応速度式でフィッティングした結果を図2-9に示し、その時の速度パラメータを表2-1に示した。暴走終期の温度データが異なることにより、表2-1の前頻度因子が大きく異なる結果を得ている。

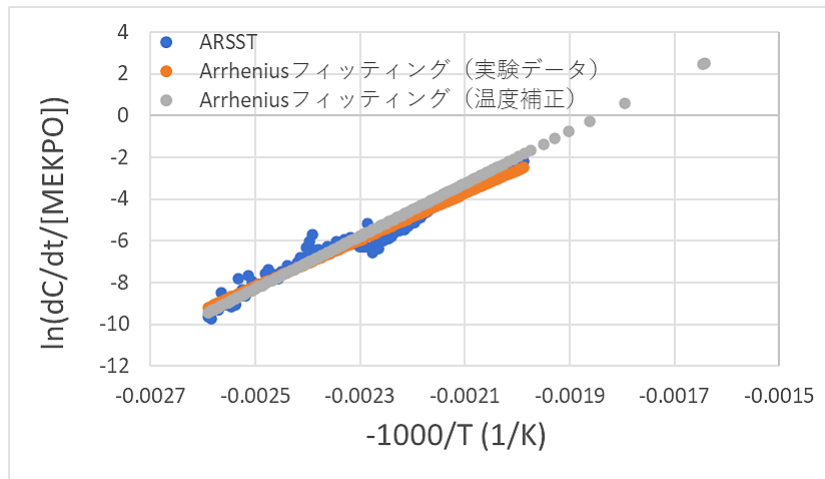


図 2-9 アレニウスプロットによる速度解析

表 2-1 1 次のアレニウスプロットにより算出した速度パラメータ

	A	Ea
	1/s	J/mol
実験により取得した温度データ	3.491×10^8	92651
補正した温度データ	1.190×10^{10}	104748

2.2.4 反応熱

反応熱については、式 2-48 および 2-49 に示す様に、反応前後の物質の総生成エンタルピーの差で算出するため、Aspen の物性ライブラリにない MEKPO および RESIDUE について、生成エンタルピーを推算する必要がある。MEKPO については、分子軌道計算ソフト SPARTAN を使用し、PM3 モデルにより生成エンタルピーの推算を行った。RESIDUE の生成エンタルピーについては、表 2-2 に示す様な他の物質の生成エンタルピーと組成、比熱、また ARSST 実験より得られた温度上昇幅の測定値の関係から算出を行い、その結果を表 2-3 に示した。しかしながら、実験データをそのまま使用した場合、および温度データを補正した場合の温度上昇幅を使用しても、Aspen モデルによる計算では ARSST の温度補正を行った最高到達温度を再現することが出来なかったため（次項 2.2.5 で示す）、Aspen の解析結果が最高到達温度に合うように、MEKPO の生成エンタルピーをフィッティングパラメータとして調整を行った。ARSST の実験データとして得られている温度データは、反応熱が顕熱へ分配されたものだけを見ているものであり、実際は反応熱は溶媒を蒸発させている潜熱分にも分配されている。したがって、温度上昇幅、つまり顕熱分だけで算出した反応熱を使用して Aspen で計算すると、潜熱分だけ反応熱が不足しているため、到達温度が低く推算されるためである。本来であれば、温度上昇に伴う蒸発潜熱を全て積算したものを理論的に算出し、顕熱分に足し合わせて反応熱とすべきであるが、ここでは上述の様に Aspen の計算結果が最高到達温度に一致する様に RESIDUE の生成エンタルピーをフィッティングすることで、潜熱分を含んだ反応熱として解析を行った（表 2-3 の最下部の温度補正+温度補正）。

$$H_{f_MEKPO} = \sum_{i=products} (n_i H_{f,i}) + Q_{reac} \quad (\text{式 2-48})$$

$$\Delta T_{max} = \frac{Q_{reac}}{C_p M_{test}} \quad (\text{式 2-49})$$

表 2-2 各生成物のモル数および生成エンタルピー

生成物	n : モル数	H _f : 生成エンタルピー
	mol	kJ/mol
H ₂	0.05	0
O ₂	0.31	0
CO	0.25	-111
CO ₂	0.75	-40
CH ₄	0.12	-75
C ₂ H ₆	0.19	-84
RESIDUE	0.82	求める値

表 2-3 RESIDUE の生成エンタルピーおよび反応熱の推算値

ケース	RESIDUE の 生成エンタルピー	反応熱
	kJ/mol	kJ/kg
実験データ	-668	936
温度補正	-739	1133
温度補正+潜熱補正	-945	1699

2.2.5 反応暴走解析結果と妥当性の検証

Aspen Plus において物質収支、反応速度、反応熱を定義することで作成した反応器モデルについて、反応がほとんど発生していない様な低温域で計算を収束させて定常モデルを構築し、Aspen Dynamics へエクスポートを行い、ARSST の実験条件に合わせる形で暴走挙動を解析した。Aspen の Task の機能を使用し、反応器へ熱エネルギーを加えて温度を ARSST の実験温度付近まで上昇させた。100°C 付近の温度領域では次第に自己分解が開始し、やがて反応暴走に至る。この解析結果を図 7 の様に ARSST の実験結果と比較し、暴走に至るまでの時間や温度上昇幅などが実験結果を再現していることから、モデルの妥当性の検証と位置付けた。2.2.4 の温度補正+温度補正のケースについては、最高到達温度をフィッティングにより合わせこんだが、暴走反応が進行する時間スケールも ARSST のデータと一致しているため、潜熱分の補正も適切に取り扱うことが出来ていると考えられる。

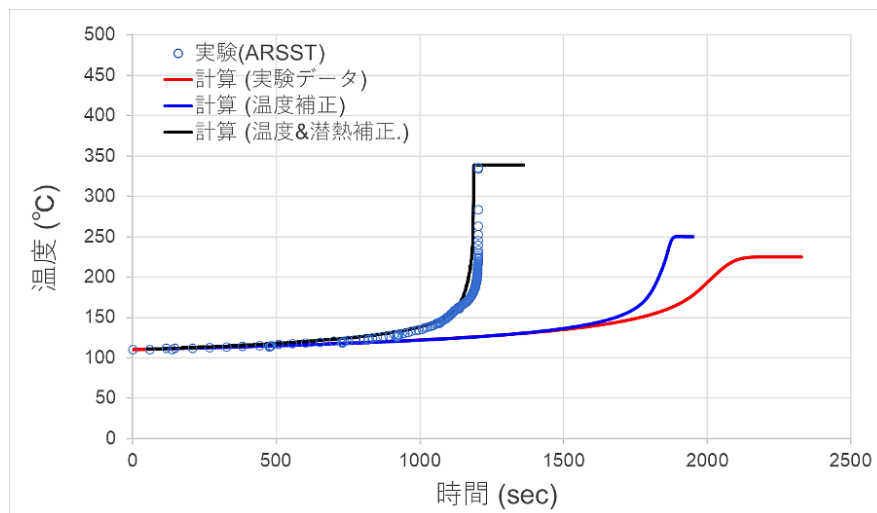


図 2-10 Aspen による暴走挙動の推算結果と ARSST の実験データとの比較

2.2.6 ACM への ISO モデルの組み込み

Aspen Dynamics には安全弁のモデルは準備されていないため、ISO 法の安全弁からの放出モデルを ACM にて作成することが必要である。Aspen Dynamics で作成した反応器モデルで温度上昇および圧力上昇を計算し、その反応器内のデータを ACM へ引継ぎ、気相単相流または気液二相流の吹き出し流量を計算し、その値を反応器からの物質の流出量として再び Aspen Dynamics へ戻すことにより、一連の計算を実施することが可能である。

ISO 法による安全弁の必要口径の推算式は、安全弁の設定圧力における暴走時の反応器内の最高到達温度をまず見積もり、その温度まで反応速度が加速した際のガス発生速度を実験結果から解析し、その時の発生ガス流量を放出可能な安全弁の口径を推算するものである。一方、ACM でモデルを作成する場合は、反応器内の温度、圧力、組成は Aspen Dynamics により計算され、その時の非凝縮性ガスの発生量や溶媒蒸気の発生量を使用し、安全弁からの吹き出し可能流量との関係から、反応器内の圧力を算出し、結果的に反応器内の圧力を脱圧出来ているかを確認するという計算方法となる。ACM で作成したプログラムコードは、付録 1 に示した。両者の推算式の比較を図 2-11 および 2-12 に示す。青色の四角はインプットパラメータ、緑色の四角は中間パラメータ、赤色の四角はアウトプットパラメータである。

ISO 法では、インプットパラメータとしては、想定している機器の初期状態の液面高さおよび暴走実験結果における最大圧力上昇速度であり、また暴走温度における物性値を使用する。一方で ACM では、液面高さは同じく初期に設定するが、これは ISO 法とは異なり、反応途中で反応性物質の消費や溶媒の気化などにより変化した数値を使用する。他のインプットパラメータとしては、反応式および反応速度式を構成するために必要なデータ、具体的には分子数、各分子における比熱、蒸気圧、生成エンタルピーや蒸発潜熱などの物性パラメータ、更に反応速度式といったものであり、これらを定義した後に、反応器へ熱を掛けることで、反応暴走が始まり、設定した安全弁の口径に応じて、反応器内の圧力が上昇するか否かを計算するという仕組みである。従って、インプットパラメータとアウトプットパラメータが ISO 法における推算式と異なり、ISO 法で使用する推算式をそのまま使用することは出来ないため、式を組み替えてモデル化を行った。

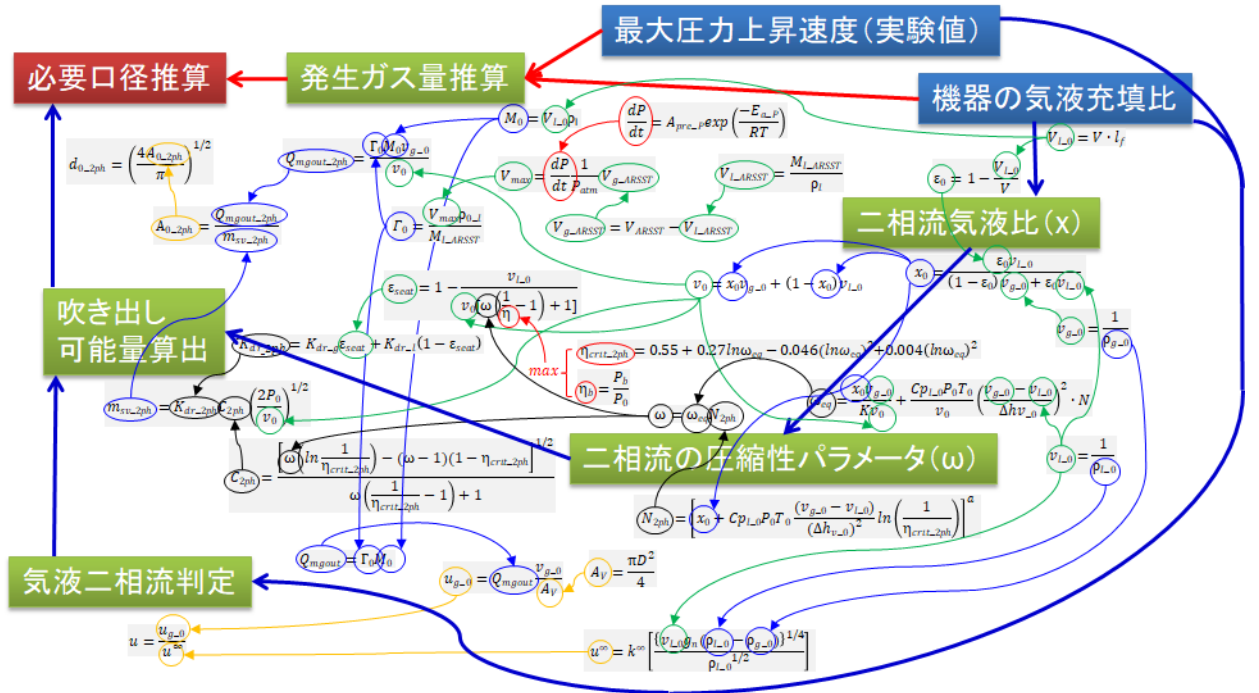


図 2-11 ISO モデルにおける安全弁の必要口径推算式の相関関係のイメージ図

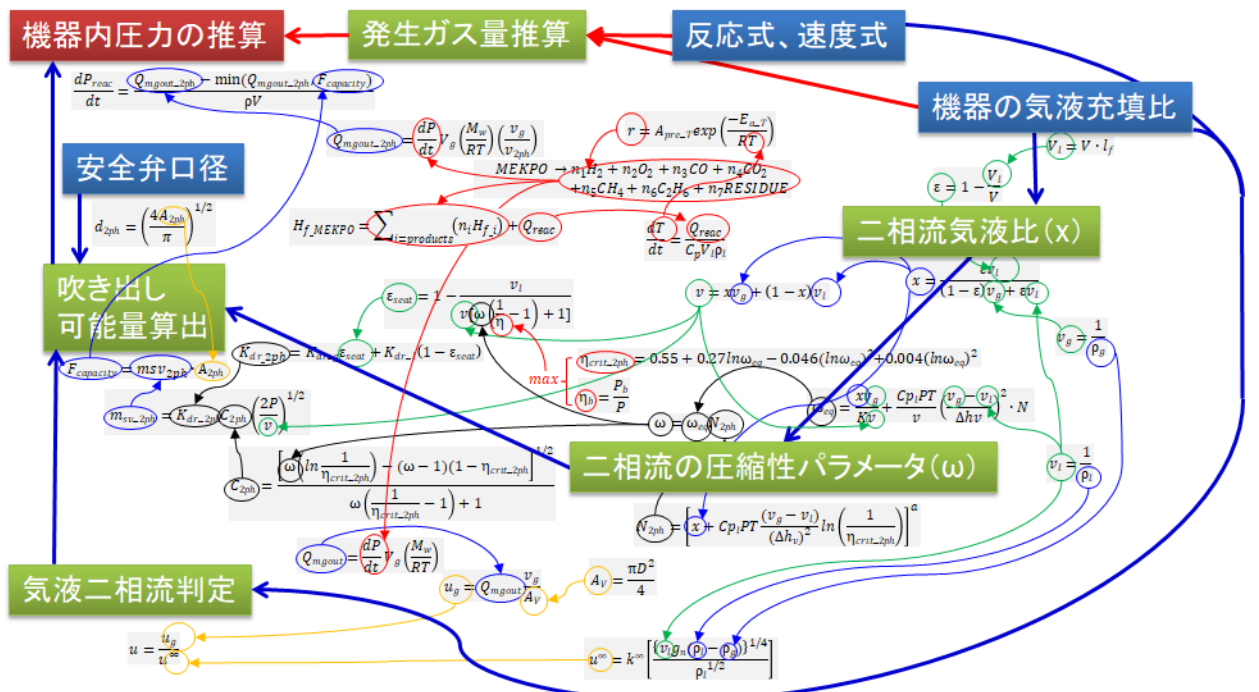


図 2-12 ACM で作成したモデルにおける安全弁の必要口径推算式の相関関係のイメージ図

安全弁からの吹き出し流量を推算するためには、吹き出す流体が気相単相流か、または気液二相流かを決定する必要がある。ISO には、機器内の液面高さと同次元気泡上昇速度を2軸とする二相流の判定線図が記載されている。機器内の気相部の割合が多ければ、発生した気泡が液面を持ち上げる際に大きな線速が必要となるため、液面高さは二相流発生有無を決定するための1つの重要なパラメータである。但し、ISO には判定線の式が記載されておらず、ACM のモデルへ組み込むことが出来ないため、ISO の判定線図の元文献として DIERS が公開している、機器内のボイド率と同次元気泡上昇速度を2軸とするグラフ(図2-13)で纏めた式を使用し、ACM のモデルへ組みこんだ。DIERS が公開している式2-50および2-51には、チャーン乱流と気泡流の2種類の式が記されているが、本研究は粘性が低いプロセス液の反応暴走についての解析であるため、チャーン乱流の式2-51を使用した。チャーン乱流においては、気泡上昇の終末相度を計算するための相関パラメータ C_0 の値が1.0と1.5という2種類記されているが、ボイド率が小さい、つまり液面が高い方がより二相流が発生しやすい条件となり、保守的な結果を与えるということから、ISO でも C_0 は1.5が採用されており、本研究でも1.5を使用することとした。

$$\Psi = \frac{2\varepsilon_d}{1 - C_0 \cdot \varepsilon_d} \quad (\text{式 2-50})$$

$$\Psi = \frac{\varepsilon_d \cdot (1 - \varepsilon_d)^2}{(1 - \varepsilon_d^3)(1 - C_0 \cdot \varepsilon_d)} \quad (\text{式 2-51})$$

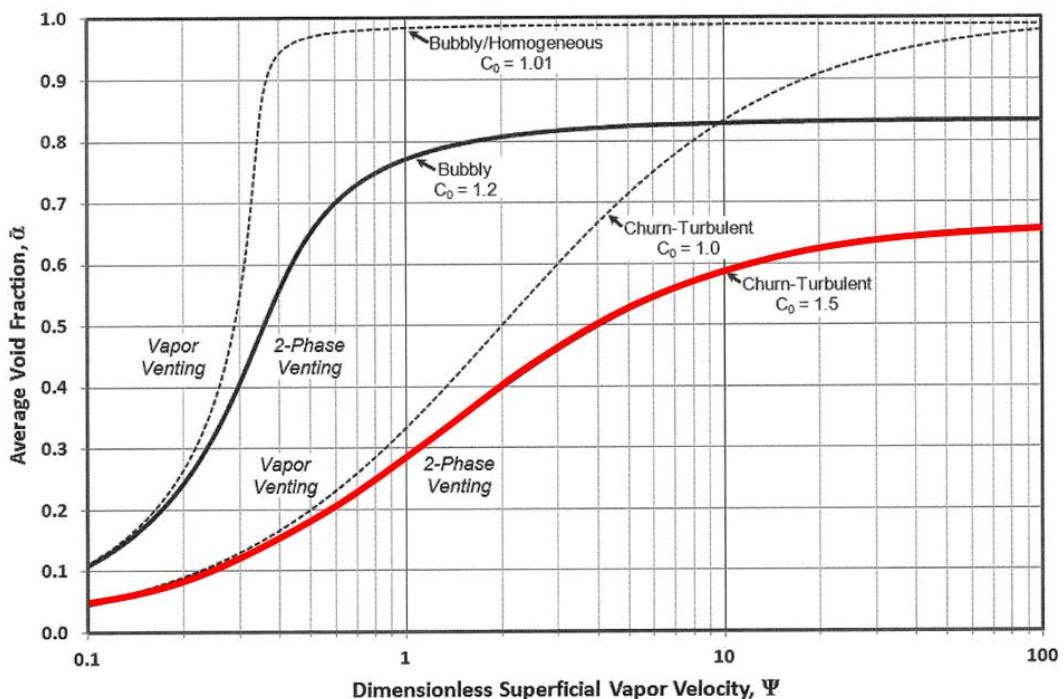


図 2-13 DIERS による気液二相流の判定線図⁴⁷⁾

2.2.7 Aspen Dynamics への ACM の組み込みと計算方法の設定

ACM で作成した安全弁モデルと Aspen Dynamics の暴走反応シミュレーションを組み合わせるため、ACM モデルをサブルーチンプログラムとして Aspen Dynamics へ組み込む必要がある。これは、ACM のアイコンを Aspen Dynamics のパレット上に置き、Aspen Dynamics との繋ぎ込みの設定を行うことで、組み込みが可能である。イメージ図を図 2-14 に示す。

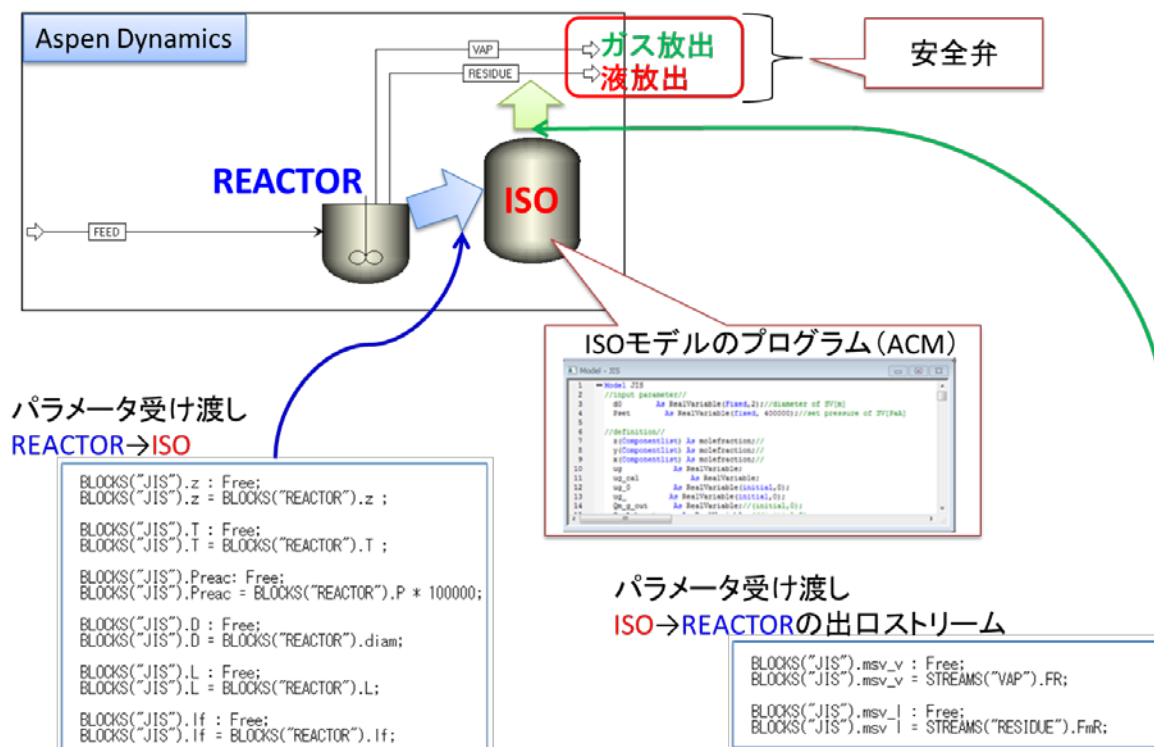


図 2-14 ACM モデルの Aspen Dynamics への組み込み

まず、Aspen Dynamics と ACM でパラメータの受け渡しをする必要があるため、両者のどのパラメータがどのパラメータと同一であることを認識させる必要がある。例えば、式 2-52 では、“JIS”と記された ACM における温度 T と、“REACTOR”と記された Aspen Dynamics における温度 T が同じであると認識させている。ここで出てきている JIS という言葉は、当初、JIS モデルとして作成していたプログラムの名残であり、JIS モデルは ISO モデルを日本語訳したものであり同じものであるため、本論文では、ISO と読み替えて頂きたい。

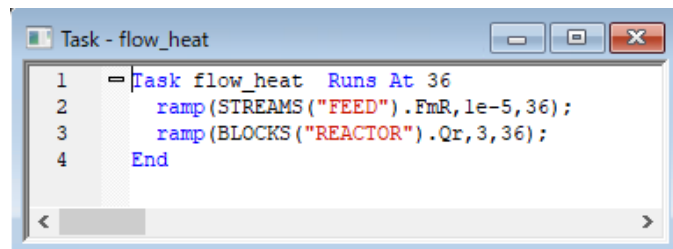
$$\text{BLOCKS("JIS").T} = \text{BLOCKS("REACTOR").T}; \quad (\text{式 2-52})$$

計算の仕組みとしては、変数の数と方程式の数を同じ数とし、全体が収束するように行列計算をするという形である。したがって、Aspen Dynamics および ACM におけるパラメータの数と種類を定義する必要がある。パラメータの種類とは、Free (変数)、initial (初期値を設定した変数) および Fixed (定数) の 3 種類であり、変数の数と式の数に過不足が生じた場合には、変数を定数に変更したり、また定数を変数へ変更したりといった操作が必要となる。例えば、図 2-14 における反応器 REACTOR のアウトレットの気相部配管 VAP と液相部配管 RESIDUE は、Aspen Plus から Aspen Dynamics へエクスポートされた時点では、それぞれの流量は Fixed (定数) と設定されている。しかしながら、ACM のモデルでは安全弁からの吹き出し流量を計算して、気相および液相のそれぞれの流量で反応器から噴出させる様にするため、気相部配管 VAP と液相部配管 RESIDUE の流量は Free (変数) である必要があり、その代わりに他の箇所を Free (変数) から Fixed (定数) へ変更するといった操作を行う。今回のモデルでは、図 2-15 の様に Aspen Dynamics の反応速度パラメータ設定の箇所で、前頻度因子 k は定数として入力されているが、この値を Free (変数) とし、代わりに ACM で Kinetic factor を式 2-53 の様に計算して与えることで、変数の数の調整を行った。

図 2-15 Aspen Dynamics における反応速度を定義するウィンドウ

$$\text{reac_K} = \tanh\text{Conc} * 4.10903\text{e}7 * \exp\left(\frac{(-1) * 87680}{8.314} / (T + 273.15)\right); \quad (\text{式 2-53})$$

次に、Aspen Dynamics と ACM の繋ぎ込みが終了した後は、Task 機能により反応器を暴走させる操作を行う。Task はある定数を変化させるためのサブルーチンプログラムであり、図 2-16 の様に簡単なプログラムを記述することで操作可能であり、本モデルでは計算開始 36 秒後に、反応器へのフィード流量 F_{mR} を 36 秒かけて $1e-5\text{kg/hr}$ まで低減させ、その後、36 秒かけて反応器へ 3GJ/hr の熱量 Q_r を与えるという操作を行い、密閉下で反応器を所定温度まで加熱する操作を行った。ここで、フィード流量に関しては、実質的にはフィード停止を想定しているが、流量 F_{mR} を 0 とすると計算が発散するケースがあったため、十分に小さい値を入力することとした。反応器のアウトレットの気相部配管 VAP と液相部配管 RESIDUE は、反応器内圧力が安全弁設定圧になるまでは流量は 0 になるように ACM のモデルで式が組まれている。反応器内温度が 110°C まで到達まで到達した後に、別の Task により入熱 Q_r を 0 とし、断熱状態で MEKPO の分解暴走の計算を行った。



```

1 = Task flow_heat Runs At 36
2   ramp(STREAMS("FEED").FmR, 1e-5, 36);
3   ramp(BLOCKS("REACTOR").Qr, 3, 36);
4   End

```

図 2-16 Task による Aspen Dynamics 上でのパラメータの操作の例

シミュレーションモデルおよび単位操作を設定した後に、計算ステップ等のソルバーに関する設定が必要である。暴走反応は初期は緩やかに温度や圧力が変化するが、最も激しい暴走終期では、温度や圧力の変化が著しく、計算ステップを反応速度と同程度またはそれより小さくしなければ、数値解を見つけることが出来ずに発散してしまう。Aspen Dynamics のデフォルトの設定では図 2-17 の左側の様に、Time Units が Hours になっており、モデルで取り扱っている数値は全て Hour の単位で計算され、また図 2-17 の右側の様に、Step Size が 0.001 であるため、1 時間を 0.001 刻みにした 3.6 秒を計算の 1 ステップとして解析が行われるようになっている。しかしながら、暴走終期では 3.6 秒の間には各パラメータが大きく変化することが見込まれるため、図 2-18 の左側の様に Time Units を Seconds とし、図 2-18 の右側の様に反応初期は 1 秒を 0.01 刻みにした 10ms で解析する様にし、暴走終期で更に細かい時間刻みが必要な場合は、最大 0.1ms のステップで計算する様に設定を行った。また、本モデルの計算は計算の安定性が高い Implicit Euler (陰的オイラー法) により、その時間毎の収束計算を行っているが、各収束計算において誤差が大きい場合は、時間が経過するごとにその誤差は大きくなり収束し難くなる方向になるので、各ステップにおける計算精度を上げるために図 2-19 の様に誤差の許容値を低くして解析を行った。この許容値は、小さくしすぎると各ステップにおいて収束しなくなるため、発散の状況を確認しながら、徐々に値を小さくし、最後まで計算が発散しない様な許容値を経験的に得ることで設定した。

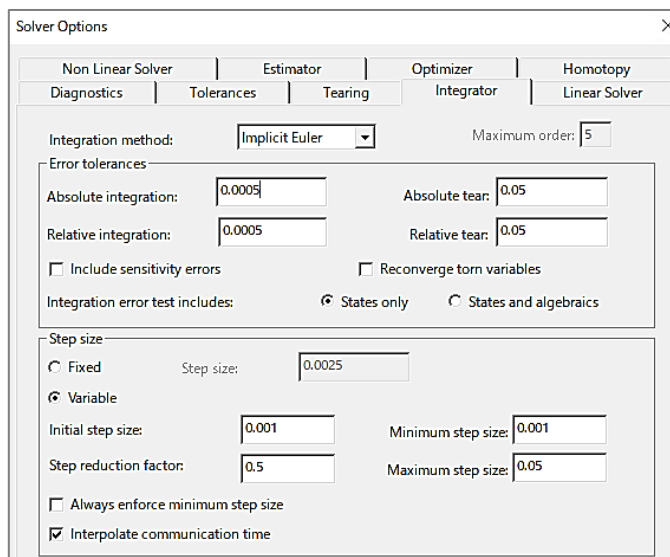
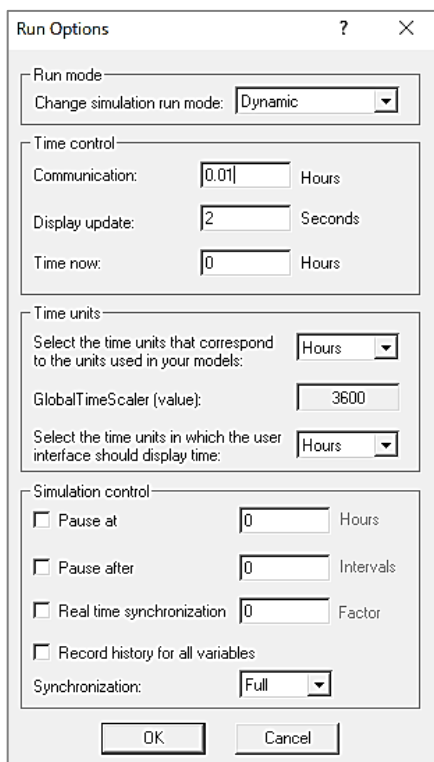


図 2-17 計算における時間の単位および解析ステップの設定 (Aspen デフォルト)

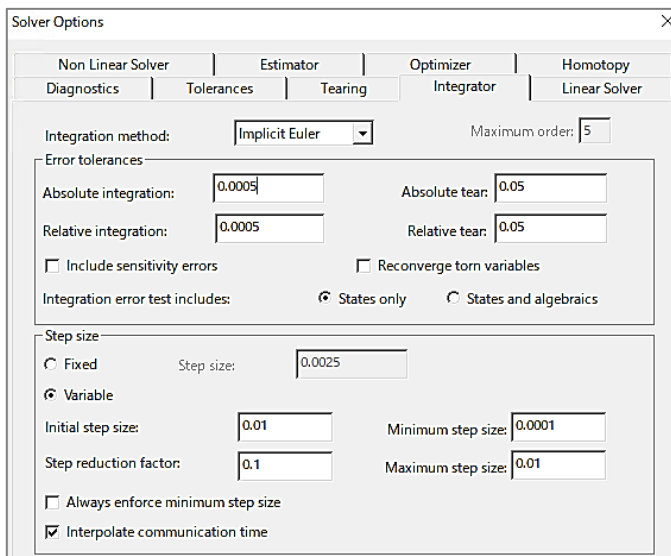
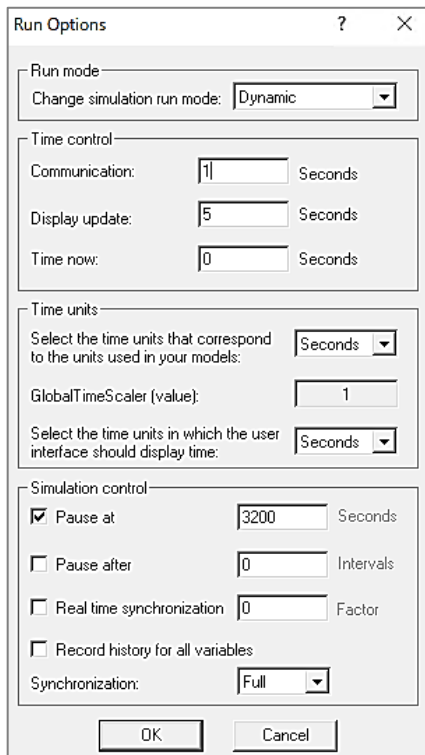


図 2-18 計算における時間の単位および解析ステップの設定 (本計算における修正)

Solver Options			
Non Linear Solver	Estimator	Optimizer	
Diagnostics	Tolerances	Tearing	Integrator
Absolute variable tolerance:	<input type="text" value="1e-05"/>		
Relative variable tolerance:	<input type="text" value="1e-05"/>		
Absolute equation tolerance:	<input type="text" value="1e-05"/>		
Variable change tolerance:	<input type="text" value="1e-05"/>		
Numerical derivative absolute perturbation:	<input type="text" value="1e-05"/>		
Numerical derivative relative perturbations:	<input type="text" value="1e-05"/>		
Explicit Event Tolerance:	<input type="text" value="1e-05"/>		
<input type="checkbox"/> Solver scaling			
<input checked="" type="checkbox"/> Eliminate equivalence equations			
<input checked="" type="checkbox"/> Use Group Decompositions			

Solver Options			
Non Linear Solver	Estimator	Optimizer	
Diagnostics	Tolerances	Tearing	Integrator
Absolute variable tolerance:	<input type="text" value="1e-06"/>		
Relative variable tolerance:	<input type="text" value="1e-06"/>		
Absolute equation tolerance:	<input type="text" value="1e-06"/>		
Variable change tolerance:	<input type="text" value="1e-06"/>		
Numerical derivative absolute perturbation:	<input type="text" value="1e-05"/>		
Numerical derivative relative perturbation:	<input type="text" value="1e-05"/>		
Explicit Event Tolerance:	<input type="text" value="1e-05"/>		
<input type="checkbox"/> Solver scaling			
<input checked="" type="checkbox"/> Eliminate equivalence equations			
<input checked="" type="checkbox"/> Use Group Decompositions			

図 2-19 収束計算における許容誤差の設定 (左: Aspen デフォルト、右: 修正後)

2.2.8 詳細モデルにおける過渡現象の数値処理

前項で計算方法の詳細設定を記述したが、モデル側でも計算を発散させる要因があり、数値計算を最後まで発散させることなく終了させるためには対応が必要である。具体的な発散要因としては、反応終了時、気液二相流の発生時および安全弁の開閉時の数値の取り扱いについてである。

まず、反応終了時に関しては、反応速度式から算出した MEKPO の消費量が、その時点での MEKPO の残存量より大きい場合は、MEKPO の濃度がマイナスとなってしまう、計算が停止してしまう。したがって、MEKPO の濃度がゼロになる前に反応を停止させる細工が必要である。但し、反応速度パラメータを If 文を使用して、MEKPO の濃度が一定以下になると反応速度を 0 とする様な切り替えを行うと、各組成の変化量が不連続となり計算が停止してしまうため、式 2-54 の様な双曲線関数による補間式を作成し、 $\tanh\text{Conc}$ を式 2-55 の様に反応速度式に掛けることで、連続に凡そ近い形で反応を停止させる計算が出来る様にした。ここで、式 2-55 中の conc_limit_MEKPO は MEKPO の濃度閾値であり、モル分率として 0.001mol/mol という値を使用した。また、 tan_factor_conc は双曲線関数の形状を操作するためのパラメータであり 10000 と設定した。これは、 $\tanh()$ のカッコ内の数値は、正の数として大きければ $\tanh()$ の値は 1 に漸近し、負の数として大きければ -1 に漸近するため、MEKPO の濃度が 0.001mol/mol を下回った際には、 $\tanh()$ の括弧内は負の大きい値となり、速やかに $\tanh()$ の値を -1 にする様に設定を行った。 $\tanh()$ は、 \max 関数のカッコ内にあるため、負の値を取った時点で $\tanh\text{Conc}$ は 0 となり、反応速度が 0 となる仕組みである。

$$\tanh\text{Conc} = \max(0, \tanh((x(\text{"MEKPO"}) - \text{conc_limit_MEKPO}) * \text{tan_factor_conc})) \quad (\text{式 2-54})$$

$$\text{reac_K} = \tanh\text{Conc} * 4.10903\text{e}7 * \exp(((-1) * 87680 / 8.314) / (T + 273.15)) \quad (\text{式 2-55})$$

気液二相流の有無に関しては、反応器内での暴走反応が激しくなってくると、無次元気泡上昇速度は次第に大きくなり、判定線をガス単相流側から気液二相流側へ通過した時点で、吹き出し流量の推算式を切り替える必要が有る。こちらも同様に、放出流量の変化を滑らかに繋ぐように式 2-55 の様に双曲線関数を使用した補間式を作成したが、式 2-56 では \tanh_void の値が 0~1 の間で変化する様にし、気液二相流の際には \tanh_void が 1 となり、式 2-57 において気液二相流が放出される様に設定を行った。

$$\tanh_void = \tanh(\text{void_crit} - \text{void}) / 2 + 0.5 \quad (\text{式 2-56})$$

$$F = \tanh_void * F_{2ph} + (1 - \tanh_void) * F_{1ph} \quad (\text{式 2-57})$$

更に、安全弁が開く際も、これまでは流量がゼロであったラインに单相流もしくは気液二相流の流体が流出する過渡的現象があり、こちらの場合はタンジェント曲線を使用した場合には、反応器内圧が安全弁設定圧に到達する前から、安全弁からの流体の放出が始まってしまう、安全弁の設定圧まで圧力が上昇しない現象が確認されたため、式 2-58 および図 2-20 に示すような、活性化曲線を模擬した max 関数を使用する方法で対応を行った。

この式を使用することで、反応器内圧が設定圧に到達するまでは安全弁の開度がゼロであり、到達後に速やかに \tanh_Pset が 1 となり安全弁からの放出が始まり、設定圧の手前から流体が流出する問題を解決することが出来た。

$$\tanh_Pset = \max(0, \tanh((Preac - Pset) * \tan_factor_Pset)) \quad (\text{式 2-58})$$

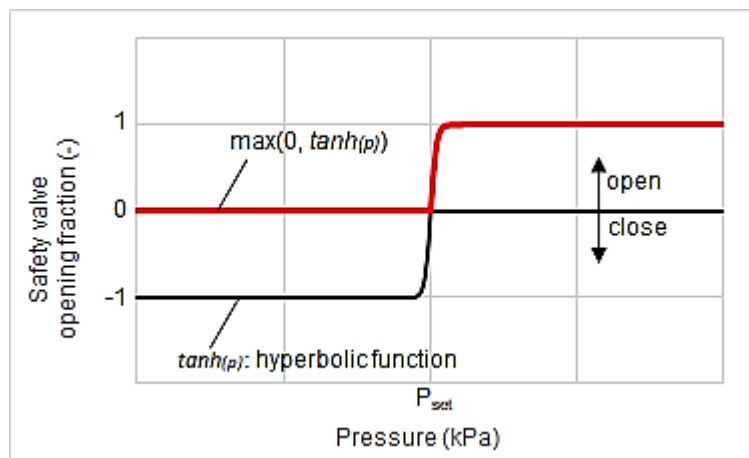


図 2-20 圧力変動に伴う安全弁開放に関する数値処理方法

2.3 ケーススタディー

構築した詳細モデルを使用し、安全弁の必要口径を推算するケーススタディーを実施した。ケーススタディーとして、以下の表 2-4 に示す内容の解析を行った。まず始めに、ケース 1 では、滞留量を初期の滞留量として解析を行う ISO モデルの結果との比較を実施するため、詳細モデルにおいて気液二相流が発生した場合でも液相を流出させない様にし、滞留量があまり変化しない条件で解析を行った。なお、気相については、直接圧力上昇に繋がるため、反応器から流出させて解析を行った。ケース 2 では、滞留量を変化させて計算することで、滞留量の変化がどの程度、必要口径に影響を及ぼすかを確認した。ケース 3 は安全弁の設定圧の変化、ケース 4 は排ガスラインの有無、ケース 5 では溶媒の組成を変化させ、それぞれの影響を確認した。最後のケース 6 については、排ガスラインがあれば、安全弁が設置されていなくても反応器内で大きな圧力が発生しないケースについて検討を行った。

表 2-4 詳細モデルによるケーススタディー

ケース 番号	ケーススタディーの項目			目的	章番号
	液面変動	安全弁 設定圧	排ガス ライン		
1	×	400kPag	×	ISO モデルとの比較	2.3.1
2	○	400kPag	×	滞留量変化の影響確認	2.3.2
3	○	200kPag	×	安全弁の設定圧の影響確認	2.3.3
4	○	400kPag	○	排ガスラインの影響確認	2.3.4
5	○	400kPag	○	溶媒組成の影響確認	2.3.5
6	○	×	○	排ガスラインのみでの挙動確認	2.3.6

図 2-21 に Aspen での計算を行っている際の PC 画面をスクリーンショットした図を示した。モデルは反応器と安全弁のモデルがパレット上に置かれているだけのシンプルなものである。安全弁のモデル部分は ACM のプログラムとして左側中段の様に表示させ、このプログラミングの中に安全弁の口径や設定圧や排ガスラインの有無や滞留量変化の有無などを記載してコンパイルすることにより、モデルが更新され、ケーススタディーが可能となる。重要なパラメータについては、リアルタイムで数値テーブルまたはグラフによるプロットが可能であり、計算結果の妥当性を確認しながら、モデル構築やケーススタディーを実施した。

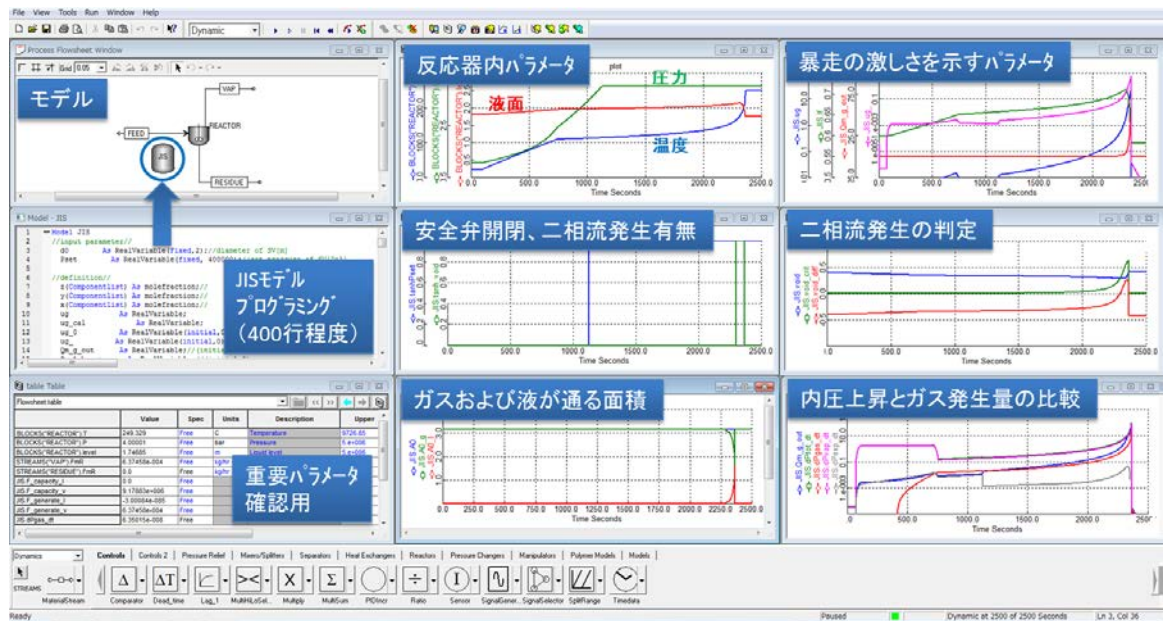


図 2-21 Aspen での計算画面の例

2.3.1 滞留量の変化を考慮しない場合 (ISO モデルとの比較)

詳細モデルでは、MEKPO が分解する際に MEKPO が消費されたり、分解熱により溶媒が蒸発したりすることによる液面の低下を組み込んだ計算を行っているが、ここでは二相流が発生した際に流出する液相をプロセス機器内へ留めることで、凡そ液面が一定に保たれる様にモデルを変形し、ISO モデルによる解析結果との比較を行った。今回の MEKPO の分解暴走は、非凝縮性ガスの発生と溶媒の蒸発が同時に発生するハイブリッド系であるが、ISO モデルではハイブリッド系は非凝縮性ガスによる圧力上昇を計算するガス発生系の計算式を使用することになっており、蒸気の発生については言及されていない。各計算結果を表 2-5 に示す。ISO モデルのガス発生速度および蒸気発生速度は、ARSST の測定結果を元に記載したものであるが、ARSST では非凝縮性ガスの圧力は測定可能であるが、蒸気圧の発生速度は測定することが出来ないため、蒸気発生速度の欄は N/A (Not Applicable) という表記にしている。また、ガス発生速度については、ARSST は 5mL のサンプル量に対し、気相部の空間体積が 350mL であるため、ARSST による圧力測定の結果を詳細モデルのプロセス機器における気相部の比率に合う様に補正したものを記載している。但し、ARSST は開放系のサンプルセルで実験を行っており、計測している圧力上昇速度は非凝縮性ガスの発生速度に若干の蒸気発生速度も含まれていると考えられ、それらを併せて体積補正をしているため、ここでのガス発生速度の数値は、あくまで参考データという位置づけである。しかしながら、ARSST で実験を行った場合は蒸気発生速度を計測することが出来ず、その結果を使用して ISO モデルでハイブリッド系の必要口径を推算することは、蒸気発生分だけ必要口径を過小評価する可能性があると考えられる。

表 2-5 滞留量の変化を考慮しないケースの解析結果

	ISO モデル	詳細モデル		
		実験データ	温度補正	温度+潜熱補正
最高到達温度 (°C)	302	225	250	341
ガス発生速度 (kg/sec)	79	1.0	3.2	32
蒸気発生速度 (kg/sec)	N/A	6.8	28	197
気液二相流の発生有無	+	+	+	+
必要口径 (m)	1.9	0.5	1.0	2.7

また、図 2-22 に気液二相流の判定線図上に ISO モデルおよび温度+潜熱補正の解析における暴走挙動をプロットした。ISO モデルはガス発生速度が最大となる点を採用して 1 点だけプロットされることになるが、詳細解析の方では、横軸であるガスの発生速度の値が大きくなる方向へ反応が進行する様子をプロットした。縦軸は液面充填率であり、詳細解析では機器内が温度上昇すると液膨張により 0.6 の位置にあった液面充填率は 0.7 程度まで上昇しており、その後、分解反応が進むと非凝縮性ガスと蒸気が発生して機器から流出していくことから暴走終期では液面が減少している。ここで、ISO との比較のために液相は流出しないようにしたが、非凝縮性発生したガスおよび蒸気は流出させないと機器内の圧力上昇に繋がってしまうので、気相は流出させる計算を行っている。詳細解析モデルの計算結果は、ガスの発生速度（非凝縮性ガス+蒸気）が ISO モデルよりも大きいため、無次元気泡上昇速度は ISO モデルより右側に位置する結果となり、安全弁の必要口径も大きくなる結果を得た。

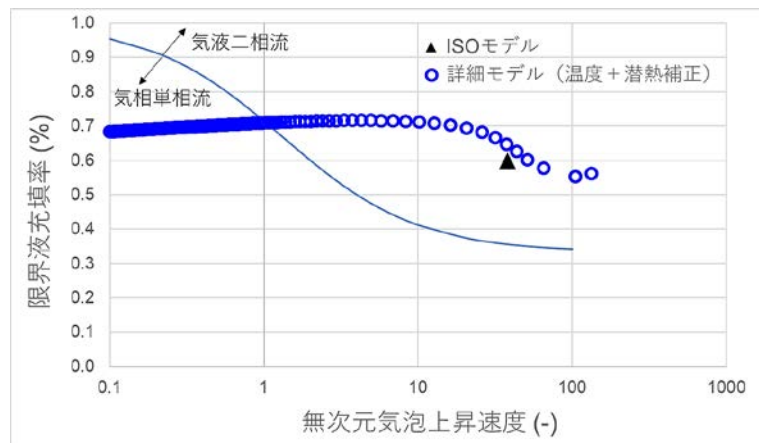


図 2-22 詳細解析モデル（温度+顕熱補正）の暴走挙動の解析結果と ISO モデルとの比較

2.3.2 滞留量の変化を考慮した場合

ISO モデルでは、モデルを簡略化するために液面低下を考慮しない計算式を使用しているが、実際のプロセス機器内では反応暴走時には液面低下していることが考えられ、反応暴走の挙動にも関与してくることが考えられるため、その影響を確認した。まず、詳細解析の3種類のモデルについて、安全弁の口径が十分である場合の暴走反応の進行の様子を気液二相流の判定線の図を用いて図 2-23 に示す。液面低下を考慮した場合は、気液二相流の判定線を通過して二相流に遷移した後に、液相が機器内から流出することで縦軸が小さくなり気相単相流へ戻ろうとし、また暴走は進行するため横軸は右へ移動して二相流へ遷移しようとする関係性が均衡し、判定線上を沿う様にして暴走が進行する様子が確認された。暴走が進行している間は気液二相流が発生し、液相の流出が起きているが、最も反応が激しい最終点では気体単相流となる結果を得ている。

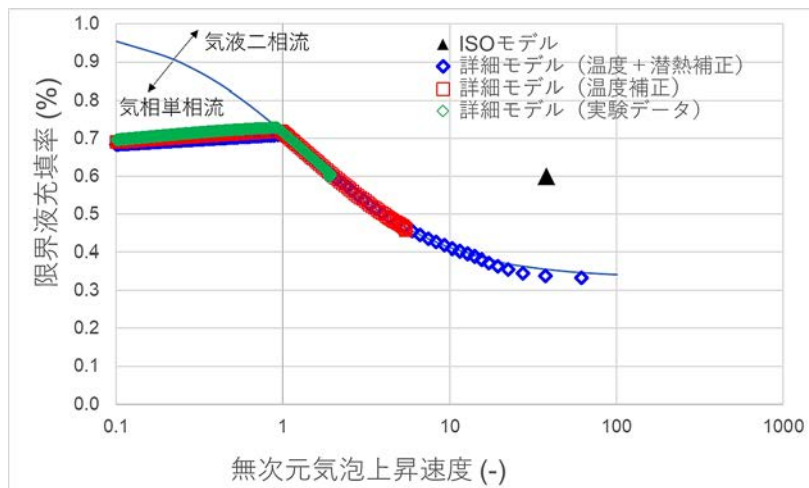


図 2-23 詳細解析モデル (3 種類) および ISO モデルの暴走挙動の解析結果

ここで、詳細解析モデルの温度+潜熱補正のケースにおいて、安全弁の必要口径が不足して脱圧出来なかった場合の暴走反応の進行の様子を図 2-24 に示す。暴走の進行により非凝縮性ガスと蒸気発生速度が脱圧速度よりも大きくなった場合は、系内の圧力は安全弁の設定圧力以上に上昇し、圧力上昇に伴い溶媒の沸点上昇が起こり、更に反応速度が速くなるため気液二相流の判定線を大きく超過する結果を得ている。

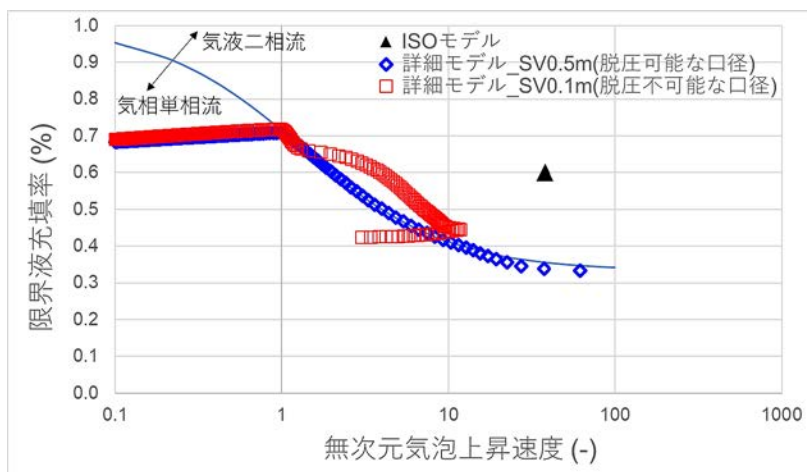


図 2-24 詳細解析モデル（温度+顕熱補正）において安全弁の口径が不足している場合の暴走挙動

液面低下を考慮した場合の安全弁の必要口径の解析結果を表 2-6 に示す。ISO モデルの解析では気液二相流が発生し、必要口径が 1.9m という結果を得ていたが、詳細解析モデルでは、3 種類の計算において、いずれも暴走中に液面が大きく低下しており、最終的には気相単相流となることにより、安全弁の必要口径は ISO モデルより非常に小さい結果を得た。また、詳細解析モデルでは、実験データをそのまま使用した場合の安全弁の必要口径の算出結果（0.1m）と温度+潜熱補正における計算結果（0.5m）とでは大きな差があり、実験データの解析精度により必要口径の推算結果に大きく影響することを確認した。

表 2-6 滞留量の変化を考慮したケースの解析結果

	ISO モデル	詳細モデル		
		実験データ	温度補正	温度+潜熱補正
最高到達温度 (°C)	302	225	250	339
ガス発生速度 (kg/sec)	79	0.89	1.8	22
蒸気発生速度 (kg/sec)	-	5.0	13	112
気液二相流の発生有無	+	+-	+-	+-
必要口径 (m)	1.9	0.1	0.2	0.5

2.3.3 安全弁の設定圧を変化させた場合

安全弁を設置する場合には、必要口径に加え、設定圧力も考慮する必要がある。温度+潜熱補正を行った詳細解析モデルを使用し、ケーススタディーを行った結果を表 2-7 に示す。

表 2-7 安全弁の設定圧を変化させたケースの解析結果

	200kPag	400kPag	900kPag
最高到達温度 (°C)	342	339	326
ガス発生速度 (kg/sec)	24	22	15
蒸気発生速度 (kg/sec)	191	112	113
気液二相流の発生有無	+	+-	+-
必要口径 (m)	0.8	0.5	0.4

安全弁は主にプロセス機器の破損に対する保護を目的とすることから、通常は機器耐圧よりもわずかに低い圧力に設定することが多いと思われるが、反応暴走を溶媒の緩和により制御するという観点からは、設定圧を低くすることが有用であると考えられる。しかしながら、本ケーススタディーにおいては、安全弁の設定圧が 200kPag の場合は、気液二相流が発生し、400kPag の場合よりも必要口径が大きくなる結果を得た。図 2-25 に設定圧 200kPag および 400kPag における温度上昇ならびに溶媒であるトルエンの濃度変化を示した。設定圧 400kPag の場合は、溶媒のトルエンはわずかに残存しているが、200kPag の場合はトルエンが全量気化することにより、溶媒の沸点による緩和がなくなり、激しい暴走反応に至ったと考えられる。この現象については、次項の排ガスラインが有る場合のケーススタディーでも同様の傾向が見られ、その部分で併せて考察を記述した方が分かり易いので、そちらを参照頂きたい。

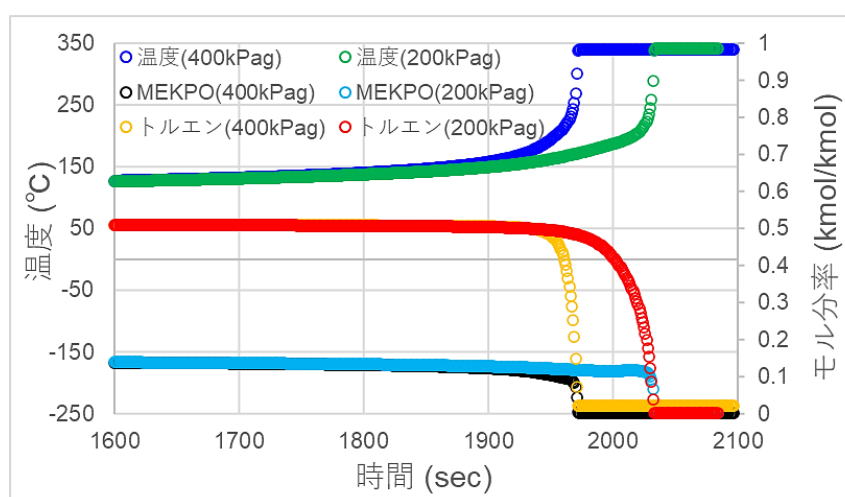


図 2-25 詳細解析モデル（温度+顕熱補正）における安全弁設定圧 400kPag および 200kPag の場合のトルエン溶媒の濃度変化

2.3.4 排ガスラインを考慮した場合

実際のプロセス機器には排ガスラインや還流ライン等の開放部があり、安全弁が開放する前から、開放部からは溶媒蒸気の放出等が行われ、反応系へ影響を及ぼすものと考えられるため、その影響を考慮した解析を実施することも重要であると考えられる。ここでは、排ガスラインの影響に関するケーススタディーを行った。表 2-8 に解析結果を示す。

表 2-8 排ガスラインを考慮したケースの解析結果

	排ガスライン無し	排ガスライン 0.2m
最高到達温度 (°C)	339	361
ガス発生速度 (kg/sec)	22	49
蒸気発生速度 (kg/sec)	112	179
気液二相流の発生有無	+ -	+
必要口径 (m)	0.5	0.7

排ガスラインが有る場合も、MEKPO の分解に伴いトルエンが全量気化し、二相流が発生するという、前項の設定圧 200kPag のケーススタディーと似たような結果が得られた。ガス発生系の暴走形態の場合は、排ガスラインの口径の分だけ安全弁の必要口径が小さくなることが予想されるが、図 2-26 に示す様に、最終的な暴走に至る前にトルエンが全量気化することにより、溶媒の沸点による緩和がなくなり、激しい暴走反応に至る結果を得ている。

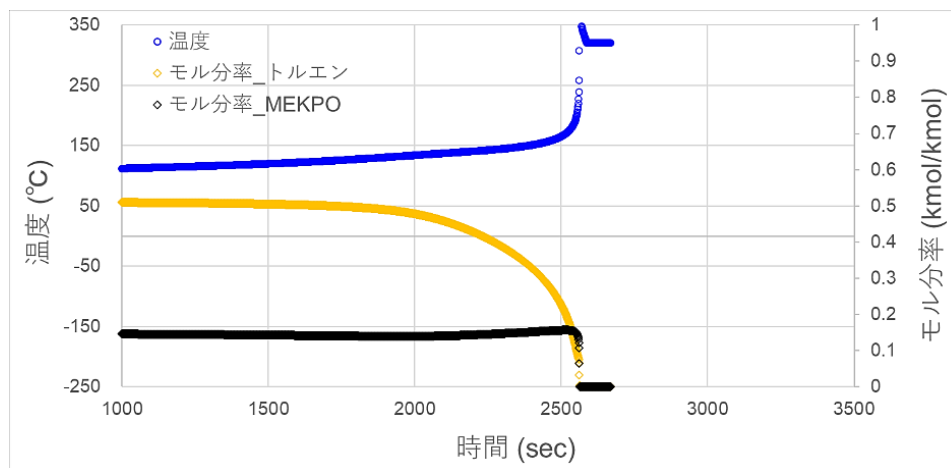


図 2-26 詳細解析モデル（温度+顕熱補正）における排ガスラインが有る場合のトルエン溶媒の濃度変化

暴走途中のトルエンの気化に関する考察を以下に行った。図 2-27 に、排ガスライン有りの場合の温度上昇速度、MEKPO の分解により発生する反応熱、またそれが使用された顕熱および潜熱について示す。反応熱は、1900 秒付近までは主に顕熱として使用され、1900 秒付近で混合溶媒の沸点に到達し、その後の 1900 秒～2500 秒付近においては、反応熱は主に潜熱に使用されるようになっていく。この間にトルエンの蒸発量が増加し、液相組成が変化することにより、徐々に温度が上昇する。

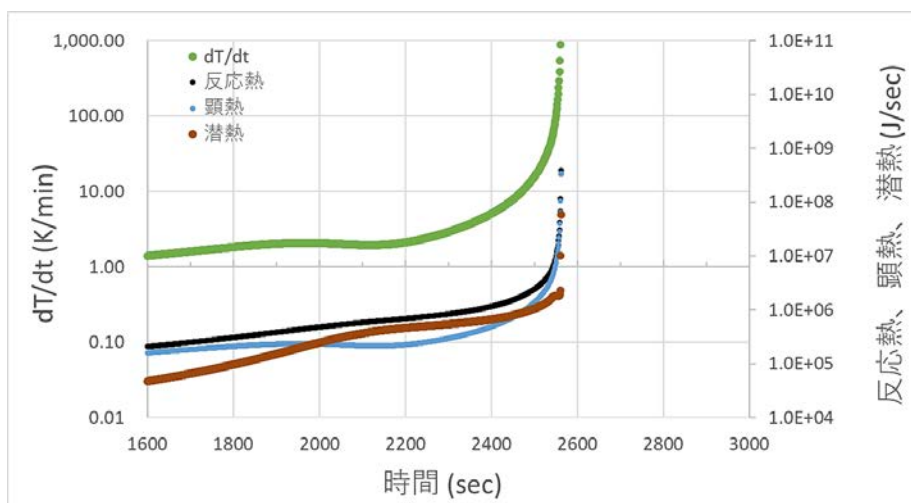


図 2-27 詳細解析モデル（温度+顕熱補正）における排ガスラインが有る場合の温度上昇速度および反応熱、顕熱、潜熱の経時変化

図 2-28 にトルエンと DMP の混合溶媒における各圧力における沸点および凝縮点の関係の推算結果を示す。1900 秒の時点では、ほとんどトルエンは初期濃度から大きくは変化しておらず、図 2-28 におけるトルエンのモル分率は約 0.6 である。設定圧 200kPag および 400kPag も、激しい暴走に至る前は同様に 0.6 程度であり、それぞれ色抜きの丸印で示している。排ガスライン有りの場合は、図 2-26 において 2600 秒付近で MEKPO が急激に消費される激しい反応に至っており、その時の溶媒の組成が図 2-28 の色塗りの丸印の点である。設定圧 200kPag および 400kPag についても同様に記している。暴走時には、緩和が生じた色抜きの丸印から最も激しい色塗りの丸印のところまでトルエンが気化することによる溶媒組成の変化により沸点が上昇しており、いずれも 220°C 付近で激しい暴走に至った結果を得た。400kPag では最終的にトルエンが残存していたが、200kPag および排ガスライン有りの場合は、この間のトルエンの気化量が多いため、最終的にはトルエンが全量気化して、より激しい暴走に至ったと考察した。

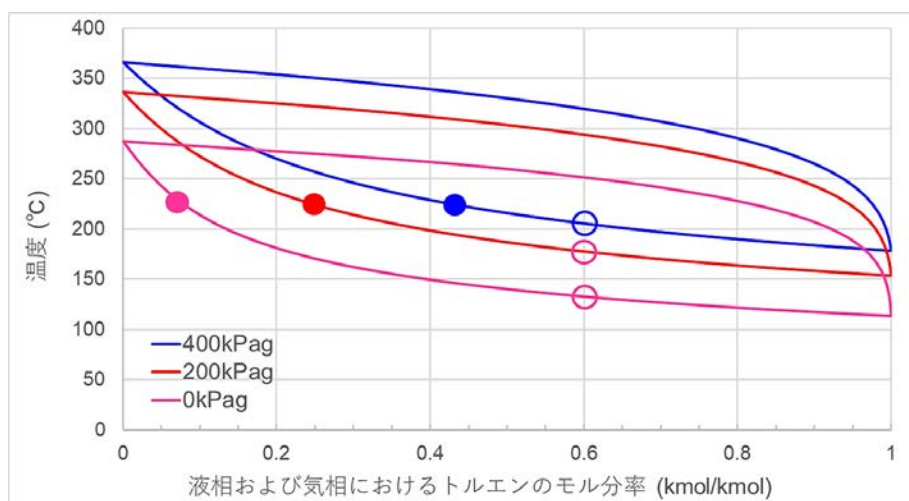


図 2-28 トルエン/DMP 混合溶媒における蒸発/凝縮曲線と暴走中の溶媒組成の相関性について

2.3.5 溶媒の組成を変化させた場合

今回の反応暴走においては、溶媒蒸気の発生速度が機器内の圧力上昇ならびに安全弁の必要口径の推算に大きく関与していると考えられるため、溶媒組成を変更した場合のケーススタディーを実施した。検討を実施した組成を以下の表 2-9 に示す。

表 2-9 溶媒の組成を変化させたケースの濃度条件

	MEKPO (wt.%)	トルエン (wt.%)	フタル酸ジメチル (wt.%)
TOL30	28	30	42
TOL50	20	50	30
DMP のみ	28	0	72

これまで記載してきた組成は、TOL30 (MEKPO28%/トルエン 30%/フタル酸ジメチル 42%) という組成であり、ここでは溶媒が変更した場合でも MEKPO の分解反応のメカニズムや速度定数が変わらないという前提の元、表 2-9 に示す様に TOL50 および DMP のみについて計算し、また実際に ARSST で実験を行った結果との比較を以下の図 2-29 に示した。実験結果によると MEKPO の分解反応そのものは溶媒の種類により大きくは変わらず、温度上昇速度ならびに圧力上昇速度について、計算結果と実験結果は凡そ一致する結果を得ている。プロセス条件において、沸点や組成といった観点から事前にケーススタディーを行うことが出来、暴走の挙動を推算することが可能であるため、より安全なプロセスを構築するための提案を行うことが可能と考えられる。

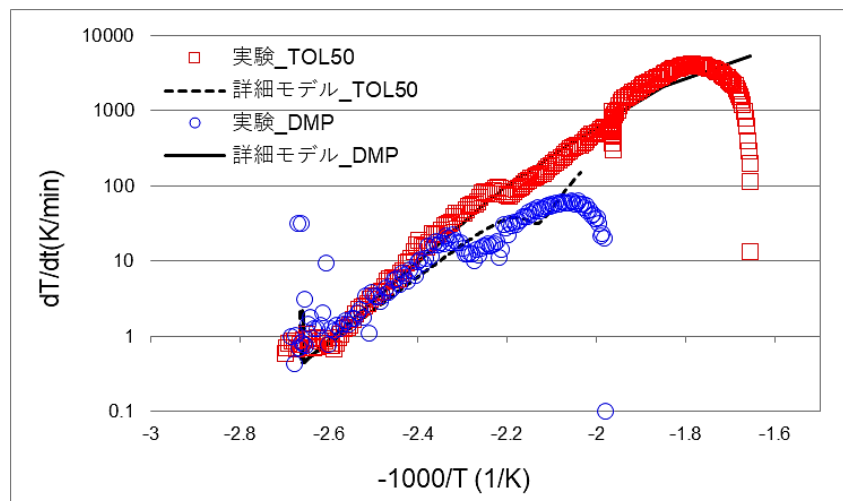


図 2-29 溶媒の組成を変化させたケースの解析結果と ARSST による確認実験の結果の比較

必要口径の推算結果を表 2-10 に示す。溶媒が DMP のみの場合は、溶媒の沸点が高く、暴走時に沸点による緩和はほとんど起こらないため、反応は激しくなり最終的に気液二相流に至り、大きな必要口径が必要となる結果を得ている。また、トルエン濃度が 50% の濃度の TOL50 では、トルエンによる緩和が起こり、また反応暴走後もトルエンが残存するため、最高到達温度は 213℃までしか上昇せず、他のケースよりは激しい暴走には至らず、必要口径は小さくなる結果を得ている。

表 2-10 溶媒の組成を変化させたケースの解析結果

	必要口径 @400kPag (m)	最高到達温度 (°C)	最大圧力上昇速度 (MPa/min)	気液二相流の 発生有無
TOL30	0.5	339	117	+-
TOL50	0.2	226	21	+-
DMP のみ	1.1	352	87	+

また、各組成において、排ガスラインの有無に関するケーススタディーを実施した。TOL50 の場合は排ガスラインがあるとさらにトルエンの沸点が低下するため、その沸点における暴走に留まり、必要な安全弁の口径は 0.1m 未満となった。また、溶媒が DMP のみの場合は排ガスラインが存在する分だけ必要口径が小さくなる結果を得た。

表 2-11 溶媒の組成を変化させ、また排ガスラインを考慮したケースの解析結果

	必要口径@400kPag (m)	
	排ガスライン無し	排ガスライン 0.2m
TOL30	0.5	0.8
TOL50	0.3	0.0
DMP のみ	1.1	1.0

2.3.6 排ガスラインのみを設置した場合

前項において、排ガスラインの有無により安全弁の必要口径が大きくなる場合と小さくなる場合があり、TOL50 の場合は、反応器に 0.2m の排ガスラインが設置してある場合は、安全弁の必要口径はより小さいもので良い結果を得た。ここでは逆に、排ガスラインはあるが安全弁が無いというプロセスを想定し、ケーススタディーを実施した。口径が 0.1m または 0.2m の排ガスラインを設け、安全弁が無い場合の計算を実施した結果を図 2-30 に示す。排ガスラインの径が 0.1m の場合は、反応器内の圧力は 420kPag 程度まで上昇し、排ガスラインの径が 0.2m の場合は、反応器内の圧力は 140kPag 程度まで上昇する結果を得た。つまり、反応器に排ガスラインがある場合は、反応器の耐圧をこれらの暴走時の到達圧力より高く設計しておくことで、仮に安全弁を設置しなくても暴走時に反応器が破裂することを回避することが可能である。

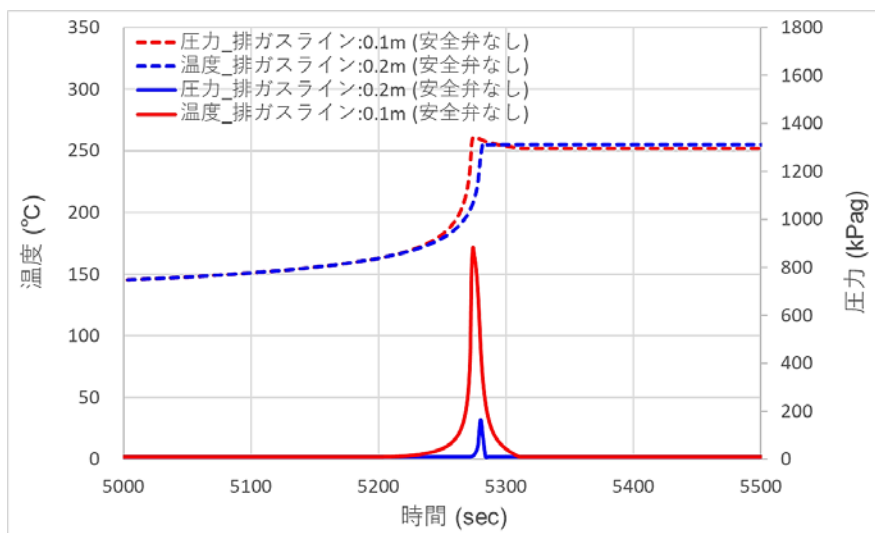


図 2-30 TOL50 において排ガスラインのみを設置した場合の機器内の圧力挙動

2.4 まとめ

第2章では、反応暴走による気液二相流を伴う圧力上昇に対応可能な安全弁の設計について、ISO法では必要口径を過大に評価する傾向があるため、より適切な必要口径を推算することを目的として、詳細解析モデル構築の検討を行った。ISO法では、反応暴走時の液面減少を考慮せず、また密閉系を前提条件としているのに対し、詳細解析モデルでは液面変動ならびに排ガスライン等の開口部の影響を考慮している。解析結果としては、ISO法による解析結果の方が4倍程度大きい口径が得られた。これは、反応暴走が最も激しい暴走終期において、溶媒の気化や気液二相流で内容物が排出されることによる液面低下が生じており、最高到達温度付近において、気液二相流から単相流へ流動形態が変化するために、詳細解析モデルの方では必要口径がISO法よりも小さくなった理由である。

また、ケーススタディーとして、安全弁の設定圧、排ガスラインの有無、溶媒の種類といったものを変更させた場合の解析を行った。暴走終期において低沸溶媒が存在するか否かにより、最終的な到達温度が大きく異なり、また気液二相流の発生有無にも繋がるため、各ケースによって必要口径は大きく異なる結果を得た。これは、反応器内での反応性物質と溶媒等の組成の関係、比熱や蒸発潜熱といった熱物性、気液平衡といった物理物性、更に安全弁設定圧や排ガスライン有無といったプロセス条件の組み合わせにより、反応暴走時の挙動が異なってくるためであり、考慮すべきパラメータが多いため一概に傾向を整理することは難しく、各ケースにおいて適切に実験やシミュレーションを行うことが必要であると考えられる。

シミュレーション技術は、実験により知り得たパラメータを組み合わせ、実験を再現または内挿できる範囲で精度の高いケーススタディーが可能であると考えられる。本研究では、排ガスラインの影響については外挿の範疇にあり、精度良く外挿するためのパラメータが適切に考慮されているかについて確認出来れば良いが、実際に確認することは難しいため、実験によりシミュレーション結果との整合性を確認することが必要であると考えられ、この研究については第3章にて記した。但し、本研究で実施した、排ガスラインが有るケースの解析ならびに排ガスラインのみで安全弁が無いケースの解析については、工学的な知見を深めるためには意義の有る検討である。排ガスラインが有るケースの解析では、溶媒が気化することにより暴走終期での顕熱および潜熱の効果が小さくなり、排ガスラインが無いケースよりも必要口径が大きくなるといった結果を得ることが出来、実プロセスの仕様を反映させた解析が重要であるという知見を得ることが出来た。また、排ガスラインのみで安全弁が無いケースの解析では、反応液の組成、排ガスラインの口径および機器の耐圧の組み合わせを検討することにより、反応暴走が発生した場合でも機器の耐圧以上には内圧が上昇せず、本質的に安全な設計へと繋がられる可能性も見出した。

最後に、詳細解析シミュレーションの結果は、ARSSTの実験結果を用いたものであり、反応暴走の速度パラメータはこの実験結果の精度に依存している。また、Aspenでのシミュレーションにおいても、温度上昇の挙動やそれに伴う蒸気の発生速度等は各物質における比熱等の熱物性や気液平衡等の物理物性の精度に依存している。この様に、各パラメータにはいくらかの有限の誤差を含んだものであることを認識し、それらの組み合わせで全体の誤差が

大きくなったり、小さくなったりしていることが考えられるが、その総括的な誤差を論じることは容易ではないと考えられる。したがって、本研究の詳細解析シミュレーションにより推算した結果は、真値にいくらか近い結果を得ているものと信じたいが、同時に誤差が含まれていること、またそれが過小評価に繋がっている可能性も有ると認めた上で、実際の化学プロセスへ適用する際には、安全率を見込んだ設計をすることが適切であると考えられる。また、その安全率についても、第3章に記す小規模実験や、他の文献等で公表されている大規模実験のデータを参考として、具体的な数値を検討することが重要であると考えられる。

第3章 反応暴走に対する防護技術の構築：暴走挙動検証実験

化学プロセスの安全確保に関し、反応暴走に対応可能な安全弁を設置することは重要である一方、反応暴走による圧力上昇の挙動を推算し、適切に安全弁を設計することは容易ではない。これまで、DIERS プロジェクトにより、気液二相流を想定した安全弁の設計技術の検討が為されてきており、現在では API や ISO 指針が発行されているが、保守的な前提条件を置いた解析を行うため、しばしばプロセス機器に設置できない結果が得られることがある。したがって本研究では、Aspen を使用して詳細なモデルを構築し、より適切な口径推算を行うための検討を実施し、第2章に記した。第3章では、その推算結果の妥当性を検証するために、40mL スケールのサンプル容器に安全弁を設置した小規模実験装置を開発し、暴走実験を実施した検討について記す。

3.1 小規模実験装置の製作^{152)~157)}

小規模検証実験は、40mL のサンプル容器を使用し、電気ヒーターにより断熱制御を行うことで暴走反応を顕在化させ、安全弁から脱圧させたときの容器内圧を観測することで、安全弁の口径が十分か否かを確認するというものである。これまで他の研究で実施されてきた脱圧に関する検証実験は、数十リットルから数立方メートル程度の規模の実験であり、本研究で製作した実験装置の様に 40mL スケールまでダウンスケールの検討が為された実験は行われていない。小規模で検証ができるのであれば、安全性検討として実験実施の容易性やコストの面で非常に有用である。実験の概観を図 3-1 に示す。反応暴走時の脱圧挙動を確認するため、サンプル容器を金属配管で接続して密閉系とし、サンプル容器のすぐ上部に安全弁が設置されている。また、温度や圧力を計測することが必要であるため、安全弁とは別のポートを設置して温度計および圧力計を設置し、さらにそのラインには気密試験ならびに系内をパージ用のバルブが設置されている。安全弁の口径が必要口径よりも小さかった場合は、サンプル容器内の圧力が上昇し、破裂または接続部から抜け飛ぶことが考えられるため、実験装置は SUS 製の密閉容器の中に設置した。更に、高温高圧のサンプル容器が破裂したり抜けたりした場合は、サンプルが液の状態では飛散したり、突沸して大量にガス化することが考えられるため、爆発が起こらない様に密閉容器内を予め窒素で置換した状態で実験を開始する。以上の様な実験装置を組むにあたり、必要な装置および備品類の製作を行ったため、それらの詳細について以下に記す。実験装置および備品類の各仕様については、付録 2 に示す。

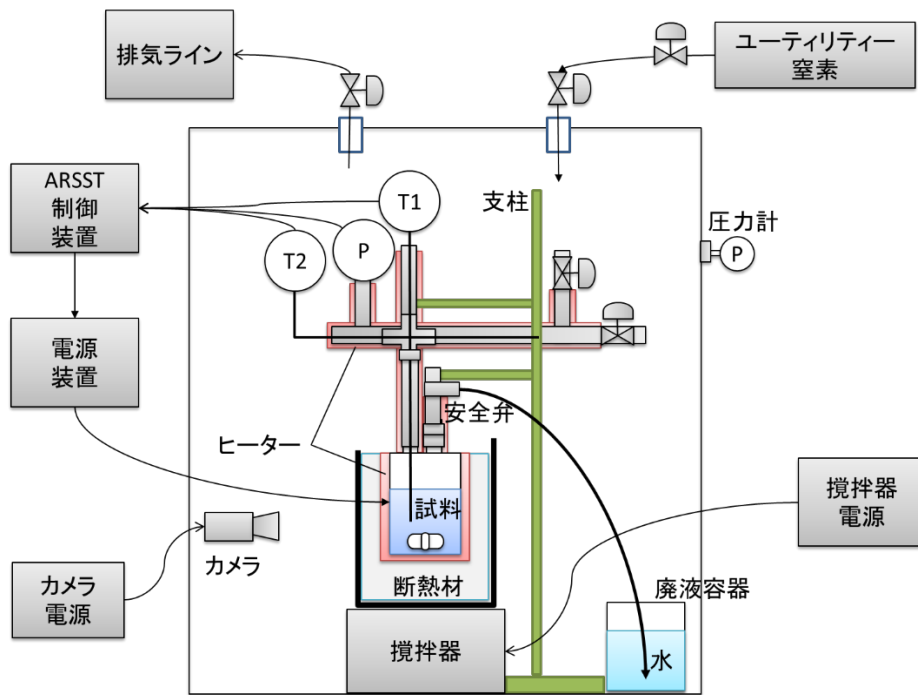


図 3-1 小規模実験装置の概観

3.1.1 サンプル容器の製作

実機スケールでは S/V が小さいため放熱が小さくなり、反応暴走が発生した場合には、断熱下で反応が進行することが考えられる。一方で小スケールの実験については、 S/V が大きく、放熱が大きくなるため、反応時に熱が放熱してしまい、暴走挙動は緩慢になってしまうことが考えられる。従って、周囲からヒーターで適切に熱を供給し、断熱状態を作り出すことが必要である。断熱状態は ARC の様に、金属容器でも作り出すことは可能であるが、反応速度が大きい暴走終期の dT/dt や dP/dt の値を安全弁の口径推算に使用するため、ガラス容器等の様に熱容量が小さい容器であることが必要である。また、安全弁を設置し設定圧力で吹き出させる必要があるため、ガラス容器は耐圧性のものである必要がある。これらの実験のポイントを満足する様な容器の製作について、桐山製作所に依頼して図 3-2 の様な耐圧性のガラス容器を製作した。耐圧性のガラス容器は径が $\phi 35\text{mm}$ 、厚みが 2.4mm の容器であり、耐圧試験を行い 1MPa 以上の耐圧があることを確認している。また、金属配管と接続するために上部に 2 本のポートを出してしており、抜け止めのためにポート部の表面はすりガラス加工になっており、気密性を確保することが可能である。

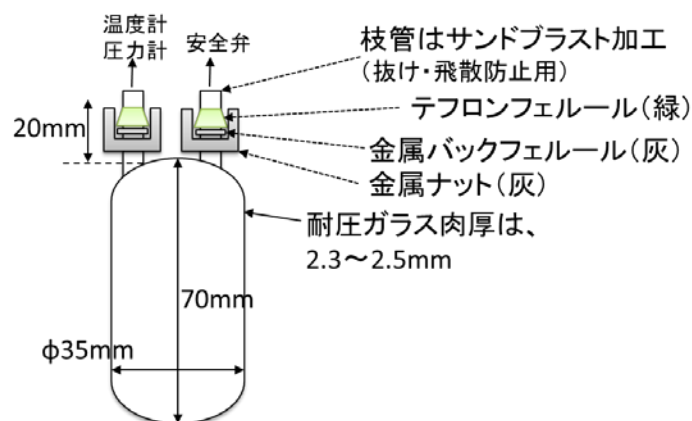


図 3-2 耐圧ガラス容器の仕様ならびに配管との接続部について

本研究では、耐圧ガラス容器について、図 3-3(a)~(c) の様に改良を重ねて製作を行った。第一作目は、2 本のポートはいずれも外径 6mm で製作した。ポートは可能な限り、必要最小限の口径のものを設置したいと考えて 6mm で製作を行ったが、ガラスの厚みが 2.4mm で仕上がってきたため、内径は 1.2mm 程度となり、設置したい安全弁の口径よりも小さくなってしまいう可能性があったため、第二作目では、安全弁側のポートを外径 10mm に変更し、量産を行った。実際に暴走実験を実施すると、暴走時の圧力上昇またはその際の振動等により、 6mm ポートに亀裂が入り、途中で測定できなくなったり、容器を使い捨てなければならなくなったり、また設置時にも 6mm の方の強度が低いためにナットを締める際に割れたりしたため、第三作目では 2 本のポートを 10mm として再び量産を行った。



(a)第一作目： $\phi 6 \times 2$ (b)第二作目： $\phi 6 + \phi 10$ (c)第三作目： $\phi 10 \times 2$

図 3-3 耐圧ガラス容器の仕様について

3.1.2 断熱制御システムの製作

断熱制御システムは、ARSST の制御装置を利用して作成した。但し、ARSST の制御装置はサンプルヒーターへの出力電力値が 17W までで制限されており、5mL のサンプル溶液を加熱することは可能であるが、今回の実験の 25mL 程度のサンプル溶液および耐圧ガラス容器を加熱することは出来ない。サンプルヒーターへの出力電力値の上限の変更や解除について、装置製造元の Fauske 社へ相談したが、いずれも変更は出来ないという回答であったため、ARSST の制御装置の構成を確認し、外部に電力を増幅させる装置を設置することを検討した。ARSST の制御装置の背面ならびにヒーターケーブルの様子を図 3-4 に示す。

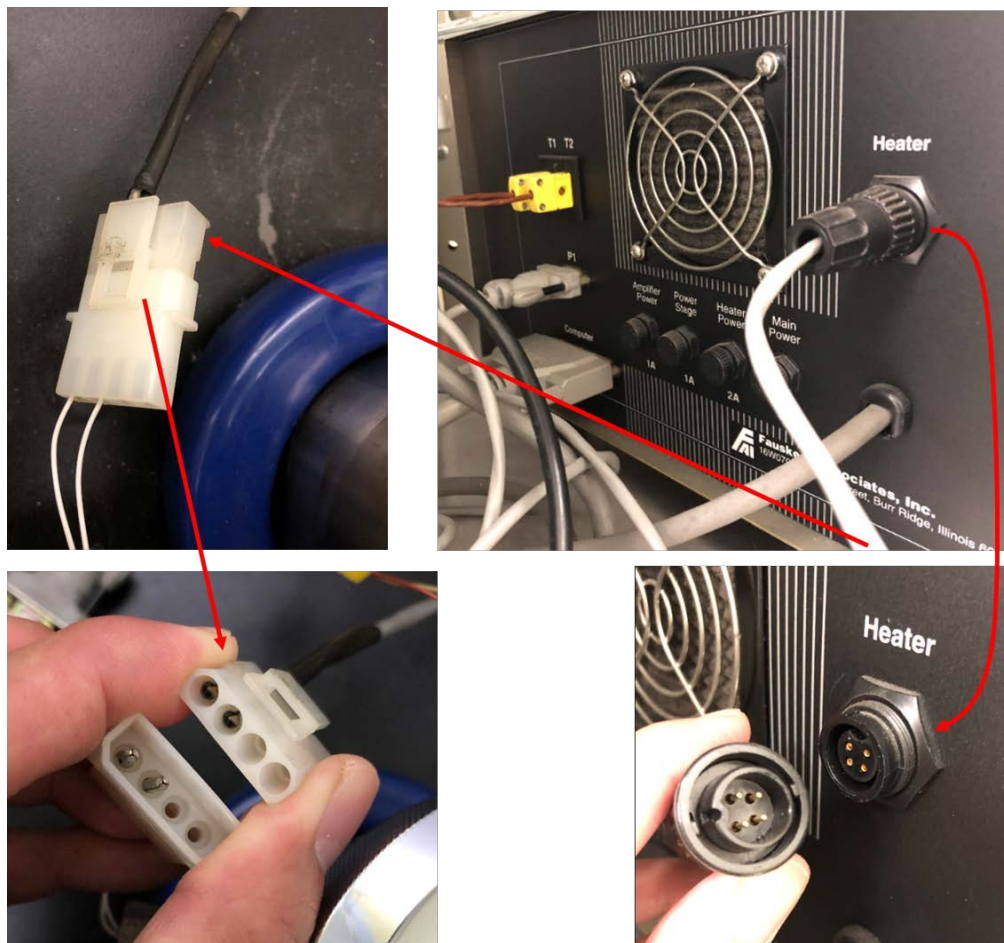


図 3-4 ARSST の制御装置の背面ならびにヒーターケーブルの様子

ARSST の制御装置に接続されているヒーターケーブルを確認すると、接続部では 4 芯の電極が確認され、それがニクロム線ヒーターへそのままつながっていることをテスターで導通確認でき、これは信号線ではなく、単に電流を流している配線であると考えられたため、この配線に流れる電流およびその時の電圧値をオシロスコープで確認した。配線に電流を流すためには、ARSST の制御 PC において、ポリノミアル制御の係数を操作することで、任意の電力を流すことが可能であり、ニクロム線の抵抗値と電流および電圧の関係がオームの法則で凡そ確認出来たため、この出力電圧値を使用して、外部電源装置で増幅させることを検討し

た。外部電源装置としては、菊水電子工業社製の直流電源装置 PWR1600L を使用した。この装置では、外部から電圧を 10V までのレンジで入力すると、0~80V までの範囲で出力することが出来るため、ARSST の 17W までの電力出力時に、入力レンジの最大電圧 80V 程度になるように図 3-5 の様な回路を組んだ。直流電源装置の内部抵抗は $30\text{k}\Omega$ であり、大電流が流れて ARSST 装置内のヒューズが飛ばない様に、 20Ω のホーロー抵抗を直流電源装置と並列に接続し、そちらへ大部分の電流が流れるようにした。ここでホーロー抵抗を使用したのは、電流が流れると抵抗はジュール熱を発生することになるが、ホーロー製の抵抗は熱が発生して熱くなっても耐熱性があり、また抵抗値も大きくは変化しないためである。並列に接続した部分には、電圧が等しくかかるが、ARSST からの電圧をそのままかけてしまうと 10V のレンジをオーバーしてしまうため、直列に可変抵抗を接続し、直流電源装置にかかる電圧値の調整を行った。

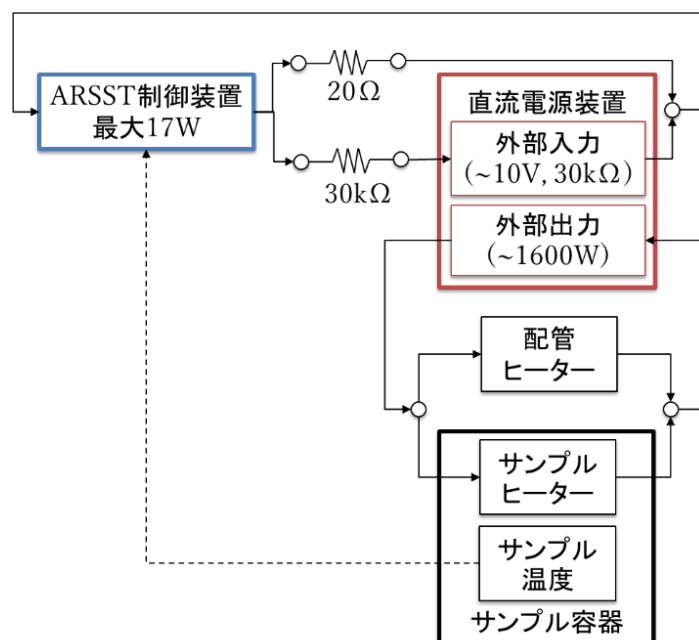


図 3-5 ARSST 制御装置および直流電源装置を使用した断熱制御装置の回路図

直流電源装置から出力された電圧は、並列で接続されていたサンプルヒーターおよび配管ヒーターへ等しい電圧でかかり、各抵抗に応じた電流が流れることとなる。サンプルヒーターへ供給された電力により耐圧ガラス内のサンプルが加熱されて温度が上昇し、その温度上昇はサンプル容器内に設置された熱電対により計測している。熱電対により計測された温度の絶対値や時間変化を見て、ARSST の制御装置が PID 制御により次の出力値を決定する。PID 制御の概念を図 3-6 に記す。

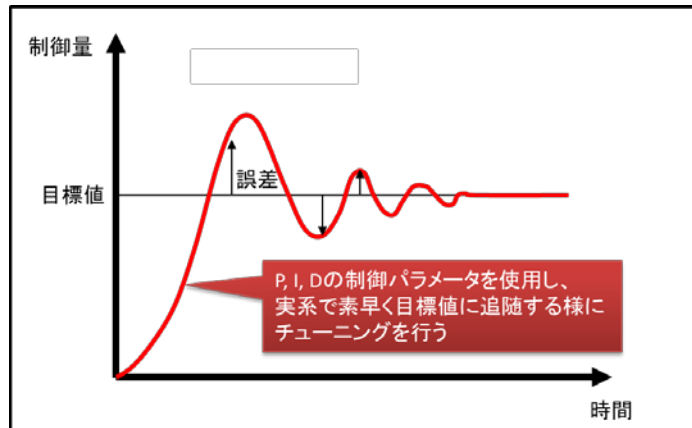


図 3-6 PID 制御の概念図

PID 制御とは、プラントの自動制御、エアコンの温度制御、自動車の速度の制御等に広く使用されている自動制御の方法であり、制御したい現在値を目標値に近づけるために、操作量を調節する方法である。ARC やオイルバスの温度制御などにも同様に使用されており、ARSST ではポリノミアルパラメータの取得時に 0.5K/min でサンプルを昇温する際の制御として使用されている。PID 制御は以下の式 3-1 および 3-2 で出力値を決定している。

$$MV_n = MV_{n-1} + \Delta MV_n \quad (\text{式 3-1})$$

$$\Delta MV_n = K_p(e_n - e_{n-1}) + K_i e_n + K_d\{(e_n - e_{n-1}) - (e_{n-1} - e_{n-2})\} \quad (\text{式 3-2})$$

ここで、 MV_n および MV_{n-1} は、 n 回目および $n-1$ 回目の操作量、 ΔMV_n は n 回目の操作量差分、 e_n 、 e_{n-1} および e_{n-2} は n 回目、 $n-1$ 回目および $n-2$ 回目の偏差である。また、PID 制御の P は、Proportional (比例制御) のことであり、目標値と現在値との差に比例した操作量を調節するパラメータである。次に I は、Integral (積分制御) であり、比例制御だけでは目標値との差 (残留偏差) を 0 に出来ないのが、蓄積した残留偏差を加えて調整をするパラメータである。最後に D は、Differential (微分制御) であり、制御応答を早くするために、制御した効果 (微分値) を操作変数に加えて調整をするパラメータである。本実験では、ARSST 制御装置からの出力が増幅されてサンプルへ供給されており、本来の ARSST 装置とは異なる使い方をしているが、PID 制御による出力値は、直流電源装置で増幅された電力の分だけ小さい電力を ARSST 装置から出力することで、問題なくサンプル温度を制御することが可能である。

図 3-7 に PID 制御のパラメータを変更させた際の実験結果を示す。40°C~100°Cまでは PID 制御により 0.5K/min で昇温させ、100 °C以降はポリノミアル制御で昇温させている。ARSST において PID のデフォルトのパラメータは、 $P=10$ 、 $I=1$ 、 $D=0$ であるが、この係数で PID 制御を行うと、リファレンス温度に対してゆっくりとしたハンチングを起こし、0.5K/min の一定昇温が出来なかった。本来の ARSST のサンプル量は 5mL 程度であるが、今

回は 25mL 程度であるため、伝熱による制御応答遅れが発生しているためであると考えられる。従って、より早くリファレンス温度に近づけるために微分項 D の値を変更して P=10、I=1、D=1 と変更して制御を試みたところ、0.5K/min の PID 制御で昇温する領域の精度は非常に良くなった。しかしながら、ヒーター出力値を確認したところ、ヒーター出力を ON/OFF 制御の様な形で頻繁に大きく変化させて制御していたため、温度とヒーターパワーのポリノミアル係数が適切に推算されず、ポリノミアル制御に切り替わるとすぐに、サンプルの昇温速度が大きく上昇し、反応熱以上の熱量をヒーターで与えてしまうこととなり、断熱状態を作り出すことが出来なかった。そもそも微分項 D の係数は、主に外乱があった際の制御性を高めるためのパラメータであるため、D の値は 0 に戻し、目標値までの誤差を小さくするためのパラメータである積分項 I の値を小さくすることで制御性の改善を試みた。積分項 I の値をいくつか変更して計測を行ったところ、P=10、I=0.2、D=0 というパラメータセットとした場合に適切に一定速度で昇温出来、実際の暴走実験においても再現性の良いデータの取得が出来るようになった。

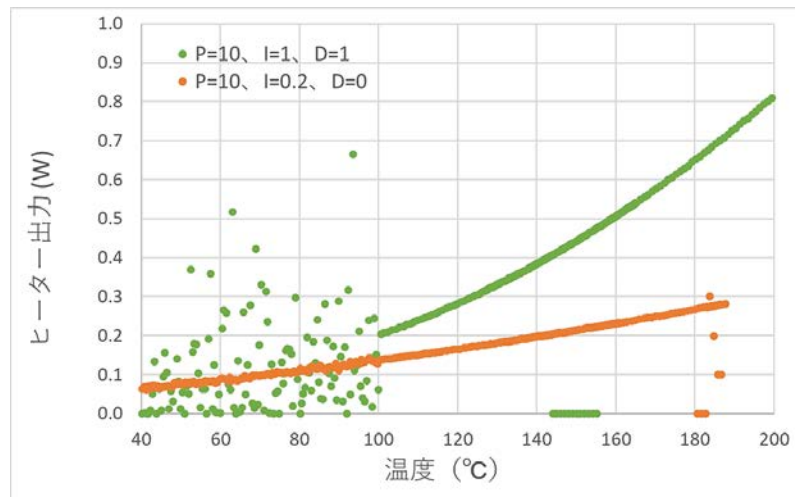


図 3-7 0.5K/min で一定昇温する際の温度とヒーターパワーとの相関性

3.1.3 加熱用ヒーターの製作

耐圧ガラスに入れたサンプルの昇温および断熱制御は、ニクロム線を絶縁テープで覆う形で製作した電気ヒーターにより行った。ヒーターの作成手順を図3-8に示す。まず、耐圧ガラス容器全体に熱が伝わる様に容器の周囲にアルミ箔を巻き付ける。この時、アルミ箔をきつく巻いてしまうと、ヒーターを作成した後に、ヒーターを取り外せなくなり、試料のサンプリングを行い難くなるため、アルミ箔は容器に接触させながらも取り外せる様に作成する必要がある。次に、アルミ箔の上から絶縁性のガラスシールテープを貼る。これは、ヒーターとして使用するニクロム線とアルミ箔を絶縁させるために必要であり、もし、シールテープに隙間があって、ニクロム線とアルミ箔が接触すると、そこでショートしてヒーターが発熱しなくなるため、しっかりと絶縁性を確保する必要がある。また、ニクロム線は1100°C程度まで熱くなる可能性があり、それに耐えられる素材のシールテープである必要があることからガラステープを選択した。ガラスシールテープを巻く際にも、容器からヒーターが取り外せる程度に巻き付けることが重要である。ガラスシールテープを巻いた後は、ニクロム線を巻き付け、その上から再度、ガラスシールテープを巻く。ニクロム線同士も接触してショートして、ヒーターの抵抗値が変わることがないようにガラステープで絶縁することが重要である。

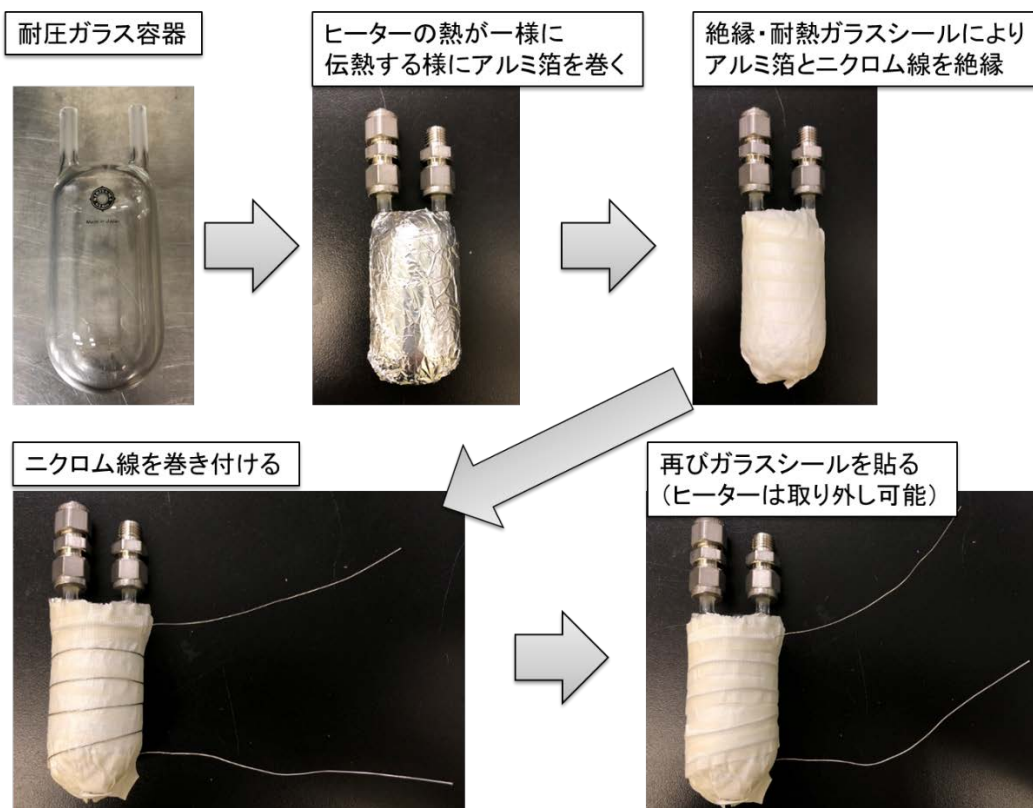


図3-8 加熱用ヒーターの製作方法

また、本実験装置では、上部に設置してある安全弁や温度や圧力を計測している個所の金属配管の熱容量が大きく、発生した蒸気が上部配管で凝縮してしまうため、配管部分にもヒーターを設置した。図 3-5 に示す様に、両ヒーターへの電力供給は、1つの直流電源装置から為されており、電力の分配は両ヒーターの抵抗値により決まるため、抵抗値のバランスを考慮してヒーターを製作する必要がある。ヒーターの抵抗値は、ニクロム線の径により抵抗 (Ω/m) が決まっているため、径の選定および長さの調整を行うことで、両ヒーターの抵抗値の相対的な関係を決定した。この相対的な関係については、温度上昇させる対象である配管とサンプルの熱容量により決まってくるため、配管側においては金属配管の重量を測定し、金属の比熱を乗じることで熱容量を算出し、またサンプル側においてはサンプルの比熱と重量から熱容量を算出し、熱容量が大きい方にはより大きな電力を供給するために、低い抵抗値のヒーターを製作することが必要である。具体的には、配管ヒーターは $\phi 0.8\text{mm}$ のニクロム線 (抵抗: $2.15\Omega/m$ 、許容電流: 17.5A) を長さ 1.4m で切って 3Ω のヒーターとし、またサンプルヒーターは $\phi 0.32\text{mm}$ のニクロム線 (抵抗: $13.4\Omega/m$ 、許容電流: 4.9A) を長さ 0.75m で切って 10Ω のヒーターとした。ここで、ニクロム線の径の太さにより、許容電流値が決められており、直流電源装置からは最大 20A の電流が流れるため、並列に接続した両ヒーターへ流れる最大電流量も考慮に入れることも必要である。両ヒーターの設置状況を図 3-9 に示す。各ヒーター設置後は、その周囲に断熱材を巻き付けて保温を施し、各部からの放熱の影響をより小さくすることが必要である。



図 3-9 サンプルヒーターおよび配管ヒーターの設置状況

サンプルおよび配管ヒーターの抵抗値が決定すると、ARSST で出力された電圧値と 2 つのヒーターの合成抵抗から電流値が決まり、図 3-10 の様な直流電源装置の性能線図上で、本実験で利用可能な領域を確認することが可能である。性能線図は、横軸が電流、縦軸が電圧で表記されており、オームの法則では電圧は抵抗と電流の積であるため、原点を通り、傾きが合成抵抗となる直線上の電圧と電流をヒーターへ供給することが可能である。性能線図上には、定格電圧や、定格出力ラインといった制約があるが、本実験装置ではヒーターへ接続しているケーブルとして 2SQ（断面積が 2cm^2 ）のケーブルを使用しており、その許容電流が 20A であるため、直流電源装置側の供給電流値として 20A を設定し、図 3-10 上の赤い領域で示した 20A および 46V、つまり 920W までの範囲で電力を供給することが可能である。

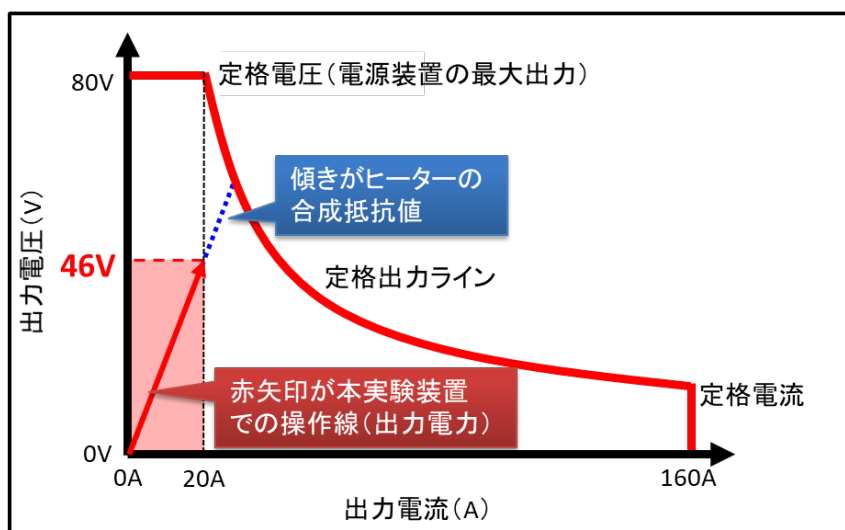


図 3-10 直流電源装置の仕様と本実験装置で出力可能な領域

3.1.4 周囲防護用の密閉容器の製作

本実験を安全に行うために、SUS製の密閉容器の中で暴走実験を行った。その目的は2つあり、1つは暴走時に瞬時に耐圧ガラス容器に高い圧力がかかり、ガラス容器が破損したり、ポートが抜けて飛散したりする可能性があるため、飛散物による影響を最小化するためである。もう1つの目的は、可燃性ガスや溶媒蒸気が暴走時に発生するため、密閉容器内を窒素で満たして爆発しない様にするためである。密閉容器は、ユニコントロールズ社製の40LのSUS容器をアレンジしたものであり、耐圧は0.49MPaである。密閉容器内で実験を行うためには、各種ケーブルおよび配管を引き込む必要があり、Rc1/2BのISOテーパめねじのソケットを容器内外の両側に出し、ソケットの位置を片側に集めた形の特注品を製作した。各ソケットへの接続状況を図3-11および表3-1に示した。

密閉容器は重量が30kg程度あり、作業し易い高さの台車の上に設置して実験を行った。サンプル容器や安全弁といった装置は、密閉容器の蓋を開けて上から入れ、内側に出ている計測器等のケーブル類との接続を行う。密閉容器内での爆発や、密閉容器からの漏洩が無い様に、暴走実験を開始する前に窒素置換ならびに気密性の確認を行うことが必要である。また、暴走実験後には、密閉容器内には可燃性ガスが存在する可能性があるため、密閉容器に取り付けた配管を排気ラインへ繋ぎ、窒素で押し出しながらパージすることで、安全性を確保することが可能である。

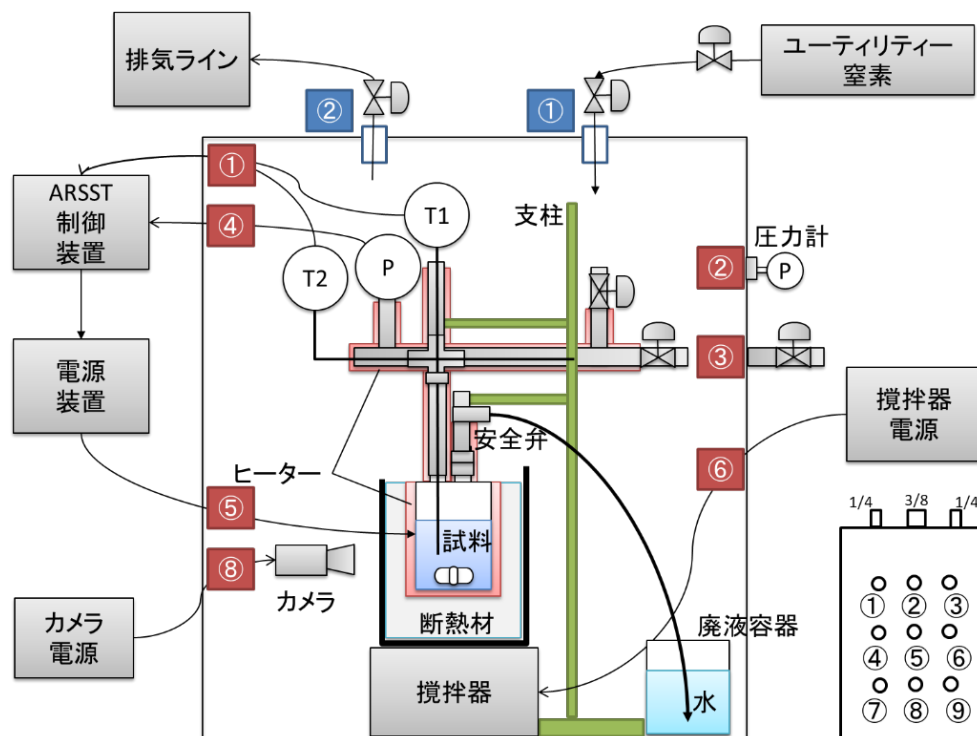


図 3-11 密閉容器内外のケーブルおよび配管の概略図

表 3-1 各ソケットにおける仕様

番号	用途	ソケット	接続したケーブル・配管
側面 1	耐圧ガラス容器内温度測定	Rc1/2B	熱電対補償導線 2 本
側面 2	SUS 容器内圧力測定	Rc 1/2B	圧力センサーを直接接続
側面 3	耐圧ガラス容器内ガスパージ用	Rc 1/2B	1/4B 配管
側面 4	耐圧ガラス容器内圧力測定	Rc 1/2B	圧力センサー用 9pin D-sub
側面 5	ヒーター電力供給	Rc 1/2B	2SQ ケーブル
側面 6	攪拌器電力供給	Rc 1/2B	2SQ ケーブル
側面 7	予備	Rc 1/2B	1/2B 閉止栓
側面 8	カメラ電力供給	Rc 1/2B	USB 3.0 ケーブル
側面 9	予備	Rc 1/2B	1/2B 閉止栓
上部 1	SUS 容器内窒素導入口	Rc1/4B	1/4B 配管
上部 2	SUS 容器内窒素排出口	Rc1/4B	1/4B 配管
上部 3	予備	Rc3/8B	3/8B 閉止栓

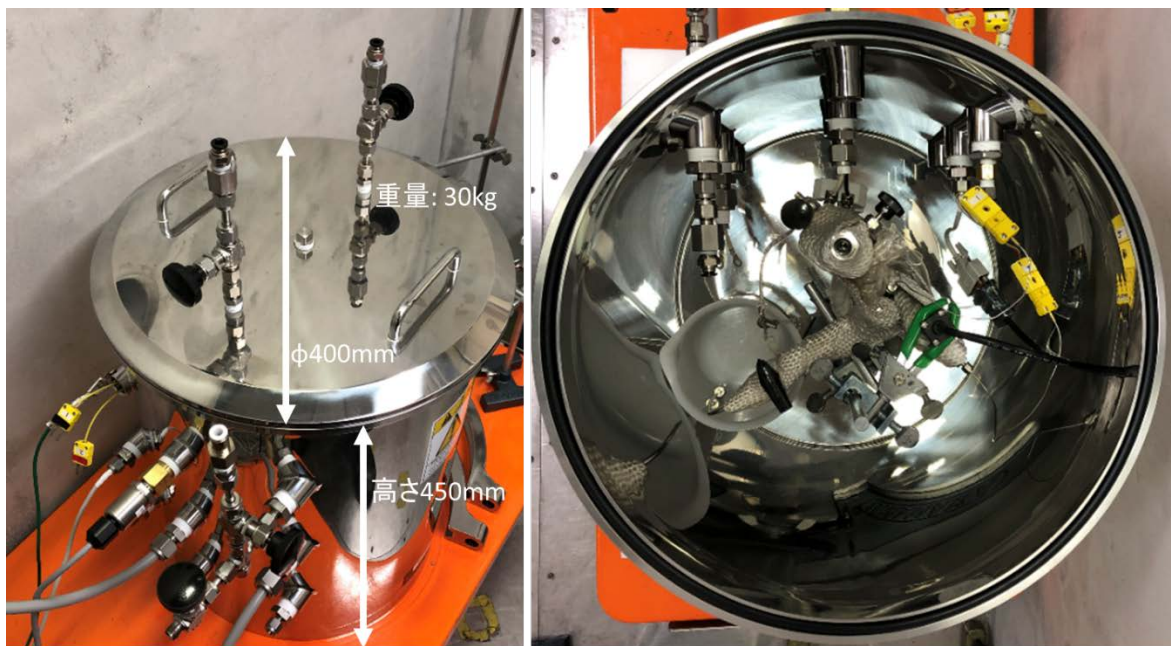


図 3-12 密閉容器内外のケーブルおよび配管の接続状況

3.1.5 安全弁の選定^{158), 159)}

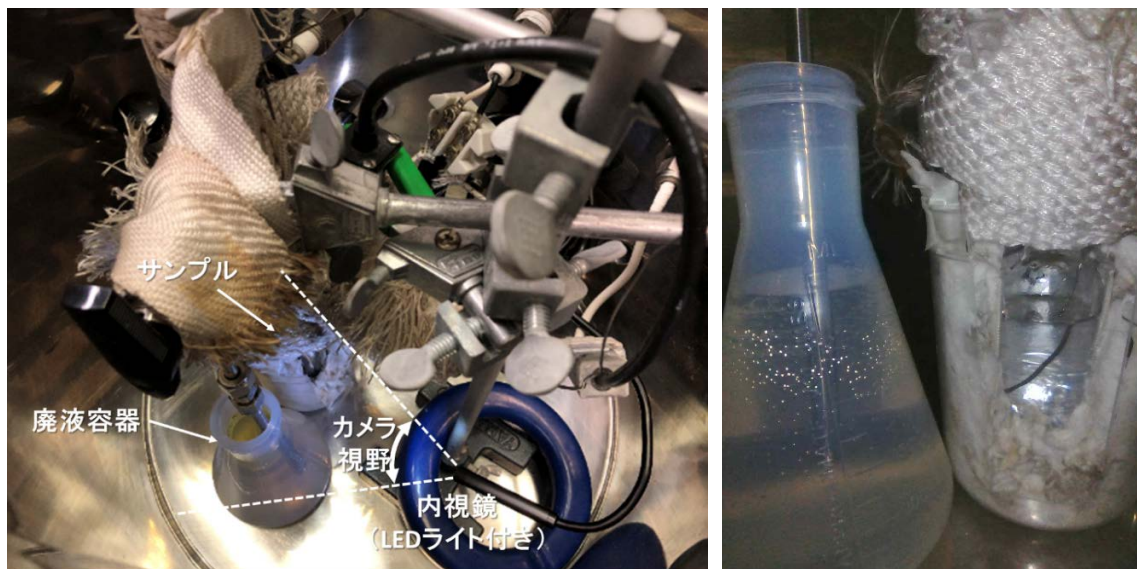
既往の研究において、放圧面積 A と反応系の体積 V の比である A/V というパラメータにおいて、スケール則が凡そ成立していることが実験的な知見として得られているため、実験に使用する安全弁の口径については、詳細シミュレーション結果を参考として設定を行った。但し、本実験装置は小規模であり、市販の安全弁の口径を実験条件に合わせて変更することは出来ないため、最も小さい市販の安全弁を使用し、口径については安全弁の直ぐ上流に安全弁ののど部を想定した狭小部分を設け、これを安全弁の口径とみなして実験を行った。また、安全弁のパッキンの材質については、FKM では図 3-13 の様に高温下の溶媒蒸気に曝されると、一度の実験で破損したため、カルレッツ製のパッキンを使用して実験を実施した。



図 3-13 安全弁の FKM パッキンの破損

3.1.6 可視化装置の設置

暴走挙動をより適切に理解するために、密閉容器の中にカメラを設置し、MEKPO の反応暴走時の様子について動画撮影を行った。密閉容器の中は暗く、また被写体であるサンプル容器までの距離が十センチ程度であるため、暗い場所で撮影が可能で、短い焦点距離で撮影が可能である LED を内蔵した内視鏡をカメラとして選択し、動画撮影を行った。図 3-14(a) は、密閉容器内のカメラの設置状況である。点線で示した範囲がカメラの視野であり、その範囲は LED ライトに照らされて白く光っている様子が分かる。図 3-15(b) はカメラで撮影した画像の例である。耐圧ガラス容器および廃液容器の両方が撮影できる様に設置し、耐圧ガラス容器内で気泡が発生する様子やそれが気液二相流に発展する様子、また発生したガスが安全弁を通じて廃液容器で気泡を形成する様子などを確認することが可能であり、暴走挙動の現象の理解に役立てることが出来ると考えられる。



(a)密閉容器内のカメラ設置状況

(b)耐圧ガラス容器および廃液容器を映したカメラ画像

図 3-14 密閉容器内のカメラの設置状況と撮影画像

3.2 実験装置の性能評価

本研究で製作した小規模実験装置を使用して、詳細解析シミュレーションの検証実験を行う前に、実験装置の性能を確認することが必要である。確認が必要であると考えられる項目を以下に記す。

- ①蒸気圧測定：暴走時の蒸気発生速度を適切に計測するため
- ②上部金属配管部分の気積の測定：非凝縮ガスの発生速度を適切に計測するため
- ③サンプル容器における熱損失の検討：実機での暴走挙動を再現可能かに関する確認
- ④スケール則の検討：大規模実験との比較によるスケール則の確認

3.2.1 蒸気圧測定

暴走時の蒸気発生速度を適切に計測することが可能であることを確認するために、本実験装置で蒸気圧の測定を行った。本実験装置では、耐圧ガラスセルの上部に金属配管を設置しており、蒸発した溶媒等が金属配管内で凝縮する可能性があるため、金属配管をヒーターで加熱し、また配管内部の温度測定を行っている。上部配管内では温度測定を行っているが、この温度測定は配管の一部の場所の温度を測定しているに過ぎず、配管内全体がきちんと加温されていることを証明するものではないため、耐圧ガラスセル内の温度に対して、蒸気圧が精確に測定可能かを確認する必要がある。蒸気圧の測定は、水を用いて実施した。本実験装置による蒸気圧の測定結果、水の蒸気圧の文献値および水と窒素を密閉容器に入れて昇温した際の容器内圧力を Aspen で推算した結果を図 3-15 に示した。いずれも凡そ一致している結果を得ており、初期に気相部に存在する窒素の影響はほとんどなく、また蒸気圧は精度良く測定されていることが確認できた。

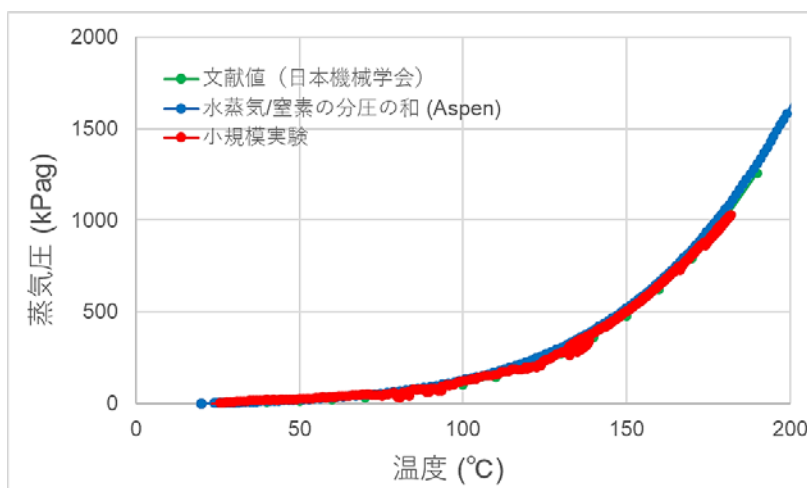


図 3-15 実験装置による水蒸気圧測定と文献値ならびに Aspen による計算との比較

3.2.2 上部金属配管部分の気積の測定

耐圧ガラスセル上部に設置してある金属配管部分には、温度計、圧力計、安全弁を設置するために、いくつもの継ぎ手を組み合わせて構成しているが、同時に多くの継ぎ手や配管を使用することは気積が大きくなることに繋がるため、可能な限り継ぎ手類は少なくなるように装置構成を行った。但し、継手や配管内には気積を有し、その気積が耐圧ガラスセル内の気積と比較して、大きいものであれば、暴走で発生した非凝縮性ガスの圧力上昇の影響を小さくしてしまうことが考えられる。したがって、配管部分の気積の測定を行い、耐圧ガラスセル内の気積との比較を行った。気積の測定は、本実験装置の一端に気積が分かっている密閉容器を設置し、装置全体を窒素で加圧し、密閉容器へのバルブを開放して均圧になった際の系全体の圧力変化から、上部金属配管の気積の推算を行った。耐圧ガラス容器に60%の水を入れた場合に気積の測定を行った結果、上部配管内の気積は、耐圧ガラス容器の気相部に対し10%程度の割合であり、実験結果へ大きく影響する程度ではないと考えられる。

3.2.3 サンプル容器における熱損失の検討¹⁶⁰⁾⁻¹⁶⁷⁾

安全弁の口径を決定するためには、暴走時の系内の圧力上昇速度が重要である。圧力上昇速度は、非凝縮性ガスおよび溶媒蒸気の発生速度が主な要因であり、これらは暴走時の温度上昇速度と相関性がある。温度上昇速度は断熱下において最も大きくなるが、小規模実験装置ではS/Vの値が大きいため、熱損失が大きくなり、温度上昇速度が小さくなる傾向にある。一方で、実機はS/Vの値が小さく、熱損失が小さいため、より断熱に近い状態で反応暴走が発生することになる。本実験装置で観測される暴走挙動は、どの程度の熱損失を含むものであるかを確認するために、DIERSがVSP2を使用して計測した結果との比較を行い、検討を行った。DIERSでは、過去にいくつかのモデルサンプルおよび測定装置を用いてラウンドロビンテストが行われている。その中で、最高到達圧力が2MPa程度であり、粘性が低い化学物質を使用した実験として、式3-3に示す様なメタノリシス反応を性能比較用のモデルサンプルとして選定した。



ここで、最大到達圧力が2MPa程度の実験系を選定したのは、本実験装置をVSP2と同様、サンプルセルを密閉した状態で実験することが必要であり、本実験におけるこれまでの経験では、2.5MPa程度までは耐圧ガラス容器の破裂がない実績があるため、その圧力以下までで実験を行うことが好ましいと考え選定した。また、粘性が低い化学物質とは、ラウンドロビン試験では、いくつもの重合反応の試験が行われているが、本研究では、重合の様に粘度が変化する可能性のある反応系については検討の範囲外としているため、重合系以外のものでモデルサンプルの選定を行った。

実験条件

比較対象である VSP2 の試験条件に合わせて実験を実施した。実験に使用したサンプルは、メタノール（富士フィルム和光純薬社製）および無水酢酸（富士フィルム和光純薬社製）を使用し、2:1 のモル比で調整したものを耐圧ガラス容器へ仕込んだ。VSP2 は密閉容器での実験が行われており、本実験装置でも安全弁を取り外し、密閉条件で実験を行った。室温付近から反応が始まってしまい、ポリノミアル係数の取得が難しいため、メタノール単品でポリノミアル係数の取得を事前に行った。その際、ヒーターの出力と温度上昇の関係を実サンプルと同様にするため、実サンプルの熱容量と同じになるようにメタノールの量を調整して実験を行った。実サンプルを使用した実験時には、メタノール単品で取得したポリノミアル係数を使用し、最初からポリノミアル制御にて昇温ならびに断熱制御を行った。

まず、攪拌の必要性に関する実験を行った結果を図 3-16 に示す。攪拌なしの実験では、120°C 以降の激しい暴走時に dT/dt の値が大きく振れていることが確認される。

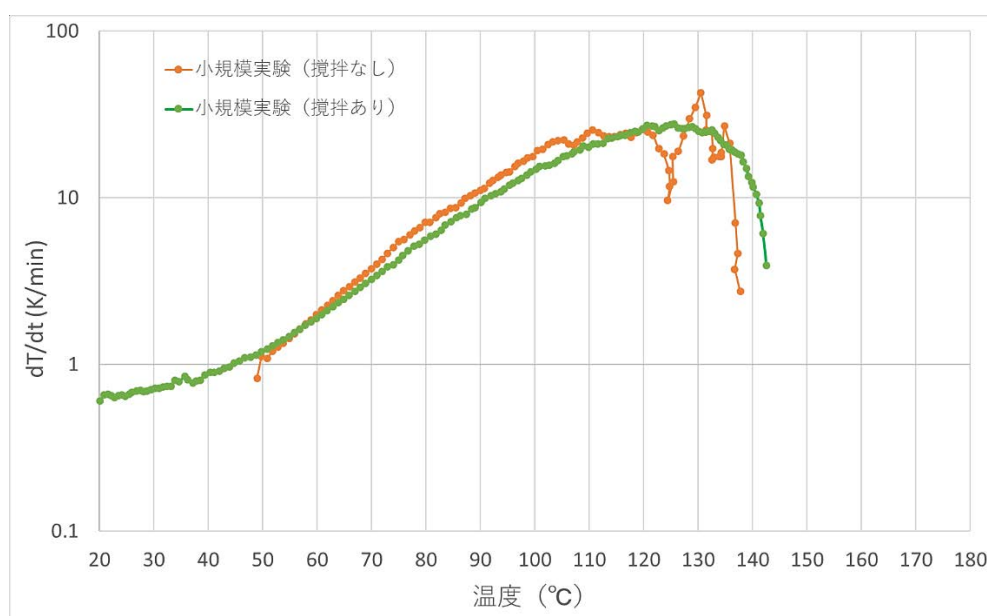


図 3-16 攪拌有無による温度上昇速度の測定精度の違い

密閉系のメタノリシス反応では、温度上昇に伴い、蒸気圧で圧力上昇が起こり、同時に沸点上昇が起こるため、暴走時には液中で気泡の発生がないことが想像される。また、ヒーターによる加熱は側面からのみであるため、耐圧ガラス容器中で上下および水平方向に温度むらが出来ることが想像される。更に、内温測定用の熱電対はガラス壁面に近い位置に設置されていたため、壁面付近の方が温度は高く、反応の進行も早いために、少し大きな dT/dt の値を得ていると考えられる。以上より、より精度の高いデータを収集するためには系内の温度を均一にする必要があり、特にガス発生を伴わない反応系では攪拌が必要であるという知見を得た。

次に、攪拌ありの場合の実験結果を、VSP2 を使用して実施された DIERS のラウンドロビン試験の結果と比較したものを図 3-17 に示す。両者の結果には、大きな差があることを確認

したため、考察を行った。まず、VSP2 による試験は、 ϕ 値が 1.07 という記載が報告書にあり、一方で、本実験装置では、耐圧ガラスセルの熱量量とサンプル溶液の熱容量の比から算出した ϕ 値は 1.65 であった。但し、本実験の ϕ 値を 1.65 から 1.07 に補正してプロットを行っても、VSP2 の結果とは一致しない結果を得た。そこで、本実験の ϕ 値を変化させて、 $\phi = 1.07$ の VSP2 の結果と一致するか否かを調べたところ、本実験の ϕ 値を 1.2 とすると良好に一致する結果を得た。

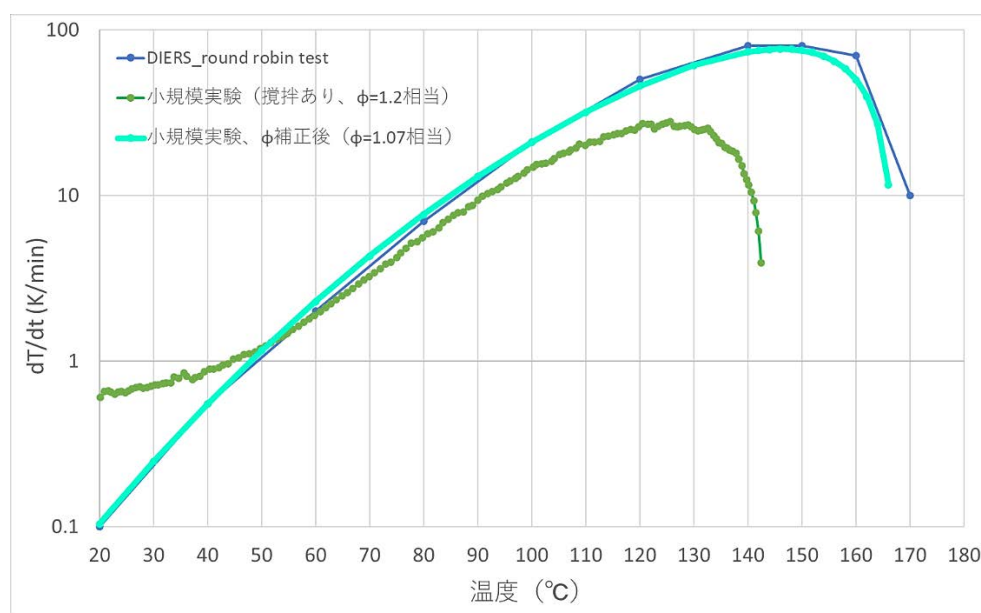


図 3-17 本実験装置と VSP2 との実験結果の比較

ϕ 値は、サンプルセルの熱量量とサンプル溶液の熱容量の比から算出されるものであるが、これは金属容器の様に熱伝導率が大きいものを使用した場合に、サンプル溶液で発生した熱がサンプルセルへ速やかに熱伝導するために近似的に ϕ 値として算出されたものであり、本実験の様に耐圧ガラスをサンプルセルとして使用する場合は、熱伝導率は金属の 1/10 程度と小さく、サンプル溶液とサンプルセルの温度が均一化される前にヒーターによりサンプルセルが加熱され、サンプルセルの厚み方向の温度勾配が緩やかになるために、 $\phi = 1.2$ 程度になっていると考えられる。

そこで、耐圧ガラスの壁面内の熱伝導の挙動を考察するために、コントロールボリューム法を使用し、モデル化を行った。モデルは図 3-18 に示すように、耐圧ガラスセルの外側（図では左側）にヒーターが設置されており、内側（図では右側）にはサンプル溶液が満たされている。耐圧ガラスセル内は、熱移動収支式による 1 次元非定常伝熱式を用い、エクセルで解析可能とするために、収支式を 1 度積分して時空間に離散化出来る形として解析を行った。式の導出を式 3-4~3-18 に示す。ここで、 θ は各セルの温度、 Q_h はヒーターからの入熱、 Q_r は液相での反応熱、添字 t は時刻 t の状態量を示し、添字 i は i 番目のセルを示す。また、 x はセル間の距離、 A はサンプル溶液と耐圧ガラス容器間の伝面、 λ は耐圧ガラスの熱伝導率、 U は総括伝熱係数である。 A および b は i 番目のセルの両境界面である。

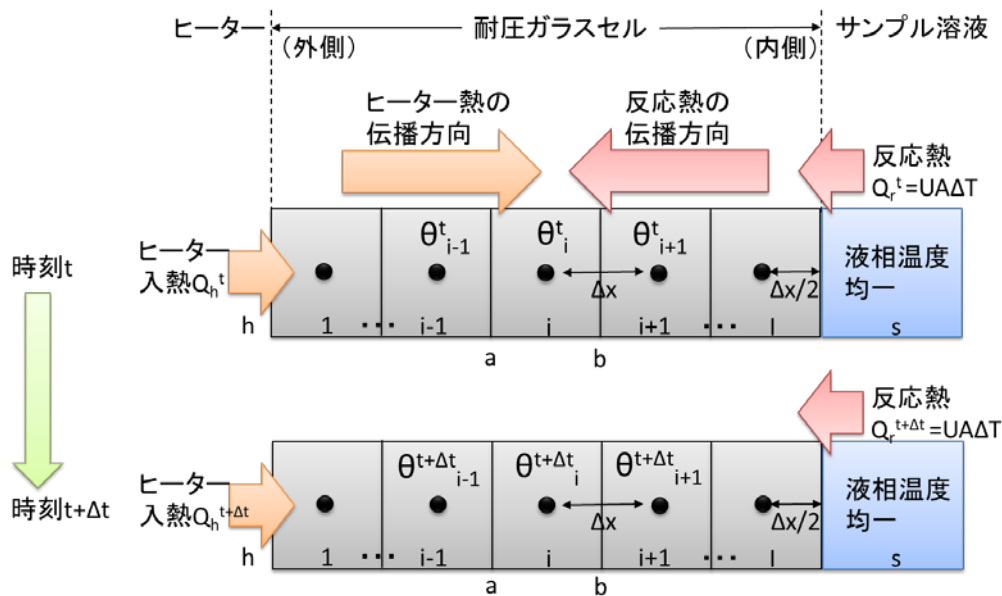


図 3-18 コントロールボリューム法による 1 次元非定常伝熱解析

式 3-4 は熱流束の関係性を表すフィックの法則であり、隣接するセルから熱伝導により、単位時間当たり単位面積当りに通過する熱量 q (J/s/m²) の関係式である。

$$q = \lambda \frac{\partial \theta}{\partial x} \quad (\text{式 3-4})$$

ある微小空間での熱移動の収支を考えると、位置 a および b に流れる熱量 q の差がセル i に蓄積する熱量となり、式 3-5 で記すことが出来る。

$$A \Delta x \rho C_p \frac{\partial \theta_i}{\partial t} = A(q|_a - q|_b) \quad (\text{式 3-5})$$

位置 a と b の間の q を距離 Δx で割ると、式 3-6 の様になり、

$$\rho C_p \frac{d\theta_i}{dt} = \frac{\partial q}{\partial x} \quad (\text{式 3-6})$$

式 3-4 のフィックの法則を q へ代入すると、式 3-7 の様な温度の 2 階微分の微分方程式となる。

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial t} = \frac{\lambda}{C_p \rho} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \quad (\text{式 3-7})$$

今、 θ について解きたいので、辺々を区間 ab で積分すると、式 3-8 および 3-9 の様になり、

$$\int_a^b \frac{\partial \theta_i}{\partial t} dx = \frac{\lambda}{C_p \rho} \int_a^b \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} dx \quad (\text{式 3-8})$$

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial t} \Delta x = \frac{\lambda}{C_p \rho} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \Big|_b - \frac{\partial \theta}{\partial x} \Big|_a \right) \quad (\text{式 3-9})$$

θ に関して時間および空間のそれぞれの 1 階微分となり、解析的に解くことが可能である。今、解析ステップ Δt 毎に解くとすると、左辺の ∂t は Δt と置くことが出来、時間当たりの温度の変化量は、式 3-10 の様になり、

$$\frac{\theta^{t+\Delta t}_i - \theta^t_i}{\Delta t} = \frac{\lambda}{\Delta x C_p \rho} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \Big|_b - \frac{\partial \theta}{\partial x} \Big|_a \right) \quad (\text{式 3-10})$$

また右辺の位置 a および位置 b における温度勾配は、式 3-11 および 3-12 で表されるため、

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} \Big|_b = \frac{\theta^t_{i+1} - \theta^t_i}{\Delta x} \quad (\text{式 3-11})$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} \Big|_a = \frac{\theta^t_i - \theta^t_{i-1}}{\Delta x} \quad (\text{式 3-12})$$

時刻 t の i 番目のセルおよび両隣のセルの温度を使用して、式 3-13 の様に時刻 $t + \Delta t$ の i 番目のセルの温度を推算することが可能である。

$$\theta^{t+\Delta t}_i = \theta^t_i + \frac{\lambda \Delta t}{\Delta x C_p \rho} \left(\frac{\theta^t_{i+1} - 2\theta^t_i + \theta^t_{i-1}}{\Delta x} \right) \quad (\text{式 3-13})$$

耐圧ガラスセル内は式 3-13 を使用することで解析可能であるが、耐圧ガラスセルの両端およびサンプル溶液部分については、境界条件を適切に定義することが必要である。まず、耐圧ガラス容器の外側のセルについては、ヒーター界面での温度を推算するよりは、ヒーターからの入熱を使用した方が計算し易いと考え、ヒーター界面における熱伝導の境界条件については、 $\frac{\partial \theta}{\partial x} \Big|_a = 0$ とし、その代わりにヒーターからの入熱 Q_h を加え、式 3-14 の様に定義した。

$$\theta^{t+\Delta t}_h = \theta^t_h + \frac{\lambda \Delta t}{\Delta x C_p \rho} \left(\frac{\theta^t_1 - \theta^t_h}{\Delta x} \right) + \frac{Q_h \Delta t}{C_p \rho V_1} \quad (\text{式 3-14})$$

更に、耐圧ガラス容器の内側のセルについては、サンプル溶液との熱の授受があるため、 $\theta_1 \sim \theta_s$ の区間に関しては、サンプル溶液までの距離を $\Delta x/2$ として微分方程式を書き直し、更に、サンプル溶液内の温度は均一であり、また耐圧ガラス容器との界面の温度は等しいとし

て定式化を行った。

$$\left. \frac{\partial \theta}{\partial x} \right|_b = \frac{\theta_s^t - \theta_I^t}{\Delta x/2} \quad (\text{式 3-15})$$

$$\theta^{t+\Delta t}_I = \theta_I^t + \frac{\lambda \Delta t}{\Delta x C_p \rho} \left(\frac{\theta_{I-1}^t - \theta_I^t}{\Delta x} \right) + \frac{\lambda \Delta t}{(\Delta x/2) C_p \rho} \left(\frac{\theta_s^t - \theta_I^t}{\Delta x/2} \right) \quad (\text{式 3-16})$$

最後に、サンプル溶液については、反応による発熱項を設け、また耐圧ガラス容器との熱の授受については、サンプル溶液全体の温度変化へ反映させることが必要であるため、式 3-17 の様に耐圧ガラス容器の総括伝熱係数を使用して算出した。伝熱面積と温度差から熱交換する熱量を算出し、サンプル溶液の比熱および滞留量で割り返すことで、サンプル溶液の温度変化を計算することが可能であり、ここで決定した温度を使用して、耐圧ガラスの一番内側のセルの伝熱計算が為される仕組みである。式 3-18 の発熱量 Q_r は、実験的に得られた温度上昇速度 $\left. \frac{dT}{dt} \right|_{exp}$ を使用して解析を行った。

$$U = \frac{\lambda}{\Delta x} \quad (\text{式 3-17})$$

$$\theta^{t+\Delta t}_s = \theta_s^t + \frac{(UA\Delta T + Q_r)\Delta t}{C_p \rho V_s} = \theta_s^t + \frac{UA(\theta_I^t - \theta_s^t)\Delta t}{C_p \rho V_s} + \left. \frac{dT}{dt} \right|_{exp} \Delta t \quad (\text{式 3-18})$$

本モデルでは、熱の移動速度と解析ステップの時間刻みの関係が重要であり、移動速度以上に時間刻みを粗くしてしまうと数値振動を起こして発散に至り、解析が出来なくなってしまう。また、定式化が適切でない場合は、セルの分割数を変更すると異なる解析結果を得てしまうため、セルの分割数を増やして結果が異なることを確認し、計算負荷の観点から、可能な限り少ない分割数で解析を実施した。今回は、時間刻みを 0.1 秒、セルの分割数を 5 つとして解析を行い、解析結果を図 3-19 の(a)～(f)に示した。図 3-19 の(a)～(f) は、室温から 0.5K/min で昇温していく際の各温度における耐圧ガラス容器内およびサンプル溶液の温度を示したものである。(a)～(f)において、縦軸は温度 (°C) であり、横軸は、0 が耐圧ガラスとヒーターの境目の部分であり、0～5 までの間の 5 つのプロットが耐圧ガラス容器内を分割した各セルの中央部分に相当し、5 が耐圧ガラス容器とサンプルの境目の部分であり、5 と 6 の間のプロットがサンプル溶液の温度を均一とみなした場合のプロットである。(a)の 30°C および(b)の 70°C 付近では、ヒーターからの加熱により、耐圧ガラス容器外面側の方がサンプル容器側よりも温度が高いが、(c)の 90°C 付近においては、サンプル容器でもメタノリシス反応による発熱が少しずつ大きくなっており、サンプル容器および耐圧ガラス容器外面側の温度が高く、耐圧ガラス容器の中央の温度が低い結果となっている。その後、発熱が次第に大きくなると、サンプル容器側の方が温度が高くなり、耐圧ガラス容器へ熱が流出していることとなり、(e)の 130°C 付近および(f)の 150°C 付近では温度勾配が次第に大きくなっていく。

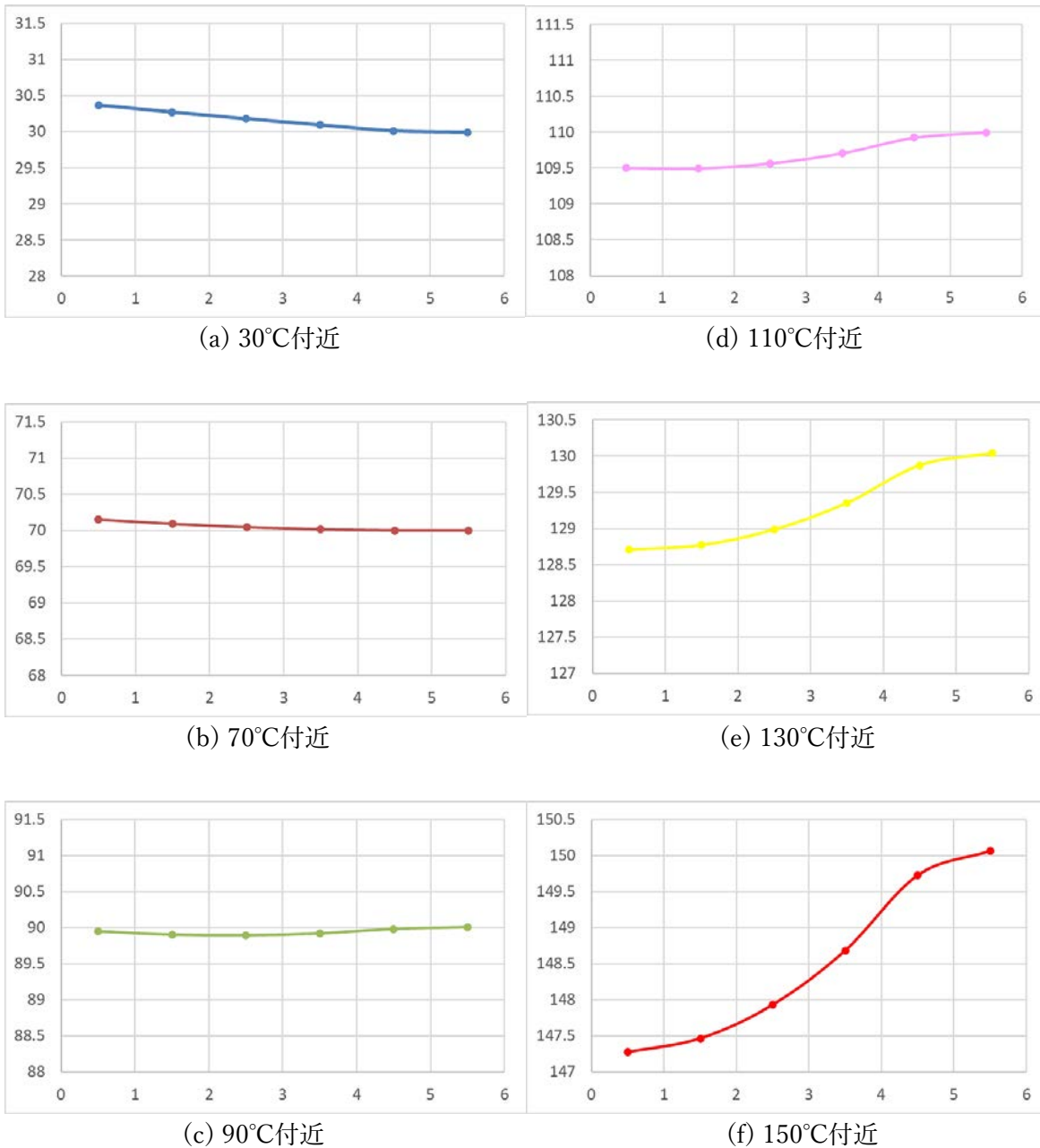


図 3-19 (a)~(f) 耐圧ガラスセル内およびサンプル溶液の温度分布

図 3-19 の(b)の 90°Cあたりからサンプル温度と一番内側の耐圧ガラスセルの温度が同じになり、この時、 ϕ 値は 1.0 となっていることを確認した。サンプル温度と ϕ 値の関係を図 3-20 に示す。サンプル温度が上昇するにつれ、耐圧ガラスセルとの温度差が大きくなり、サンプルが保有している熱量が流出することになり、その大きさは式 3-18 の様にサンプルと耐圧ガラスセルの一番内側の場所との温度差が大きくなると流出する熱量が大きくなるため、 ϕ 値も大きくなる。図 3-19 によると、 ϕ 値は最終的に 1.17 へ漸近する結果を得た。これは、サンプル温度が高くなった際に、耐圧ガラス容器の一番内側の温度は高くなるが、耐圧ガラス

容器内の熱伝導が律速となり、温度が上昇しないため、サンプルから耐圧ガラス容器への熱移動が起こりにくくなっているためであると考えられる。本伝熱モデルによる解析の結果は $\phi=1.17$ であり、また実験では $\phi=1.2$ であるため、凡そ同様の結果を得ることが出来たと考えている。本モデルでは、サンプル容器内気相部からガラス容器上部の壁面への熱伝達および熱伝導は考慮していないため、もう少し ϕ 値は大きくなることが考えられ、実験結果により近づくことが考えられる。

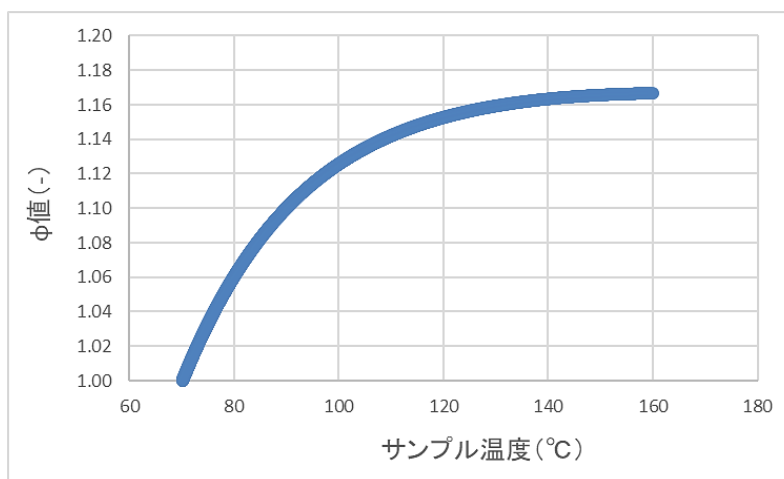


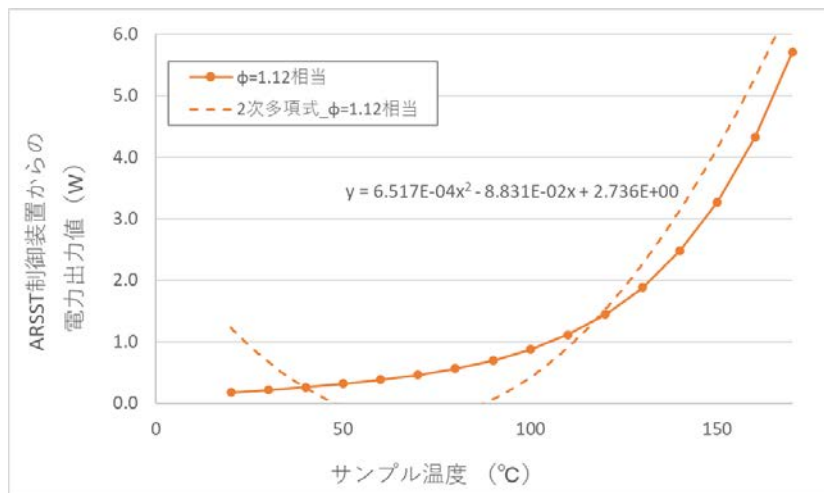
図 3-20 メタノリシス反応におけるサンプル温度による ϕ 値の変化

ここで、今回はサンプル溶液の温度上昇速度が既に実験により得られているため、予めサンプル溶液の温度上昇分をヒーターで賄うことで、 ϕ 値を小さくすることが可能かという実験を試みた。実験条件および ϕ 値の結果の一覧を表 3-2 に示す。

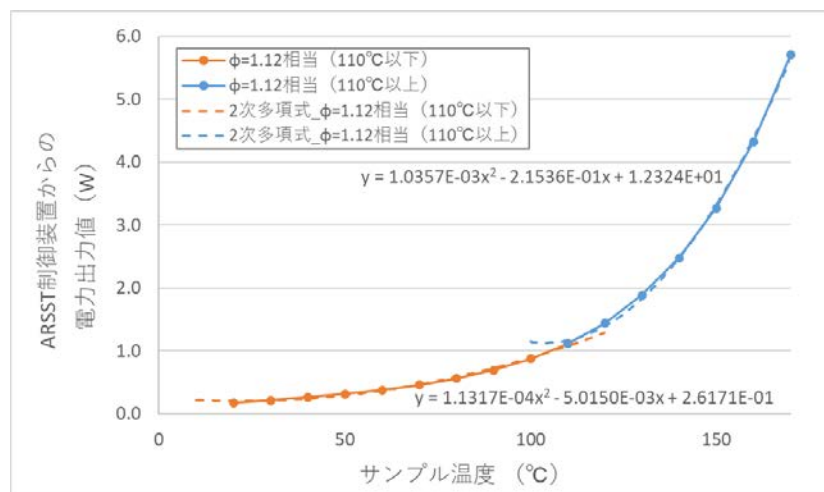
表 3-2 メタノリシス反応実験の実験条件一覧

実験 No.	実験条件	ϕ 値 (結果)
F-211027-0100	メタノールで作成したポリノミアル係数を使用	1.2 相当
F-211111-0100	耐圧ガラス容器の熱損失分 (ϕ 値で 0.65 分) の電力を追加供給	1.13 相当
F-211119-0301	耐圧ガラス容器の熱損失分の電力を追加供給し、更にメタノールとサンプル溶液の比熱差分を追加	1.12 相当
F-211119-0400	温度計測された dT/dt は既に容器へ熱量が希釈されたものと仮定し、真の dT/dt を推算した上で、耐圧ガラス容器の熱損失分の電力を追加供給し、更にメタノールとサンプル溶液の比熱差分を追加	1.11 相当

本実験装置では、ARSSTの断熱制御システムを利用しており、ヒーターの出力はポリノミアル制御、つまり温度を変数とした1次または2次曲線によりヒーター出力を決定して制御を行っている。したがって、サンプル溶液の温度上昇速度分をエネルギー（W）の次元に変換し、ヒーター出力へ足し合わせ、ポリノミアル曲線で表現できる様に工夫した。但し、図3-21(a)に示す様に、二次関数では上手くフィッティングすることが出来なかったが、図3-22に示すように、ARSSTでは、ポリノミアル制御の二次関数を2つ定義するモードが存在するため、この機能を使用し、2つのポリノミアル曲線で制御を行った。図3-21(b)は、それぞれ110°C以下と以上でポリノミアル関数を定義し、図3-21のARSSTの操作画面の左側に記されている様に、1つ目のポリノミアル関数を100°Cまで使用し、100°C以上は2つ目のポリノミアル関数を使用して250°Cまで昇温するというプログラムである。ポリノミアル係数の読み込みは、で過去に実測して得られたポリノミアル係数が記されているファイルをテキストで開いて書き換え、新しく実験を開始する際に読み込ませることで設定が可能である。



(a) 1つの近似曲線でのフィッティング



(b) 2つの近似曲線でのフィッティング

図3-21 ポリノミアル係数の作成

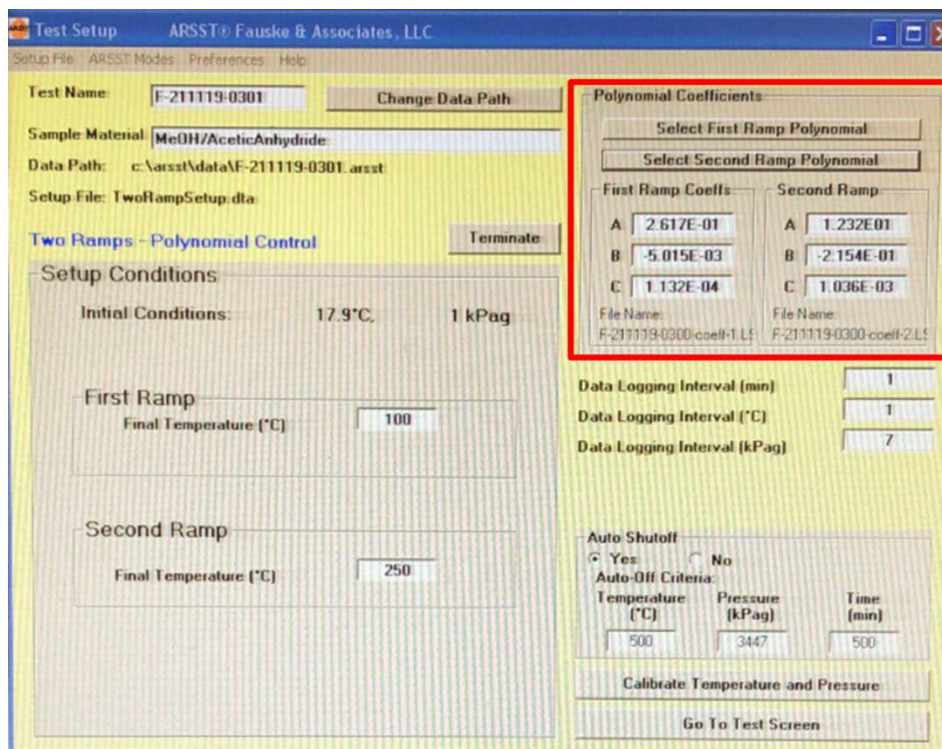


図 3-22 ARSST 操作画面におけるポリノミアル係数および温度領域の設定場所

ポリノミアル係数を操作することで、ヒーター出力値を変更して実験を行ったが、いずれも $\phi=1$ という断熱状態を作り出せる様な結果は得られなかった。図 3-23 の様に最も小さい ϕ 値が得られたのは $\phi=1.11$ 程度であった。

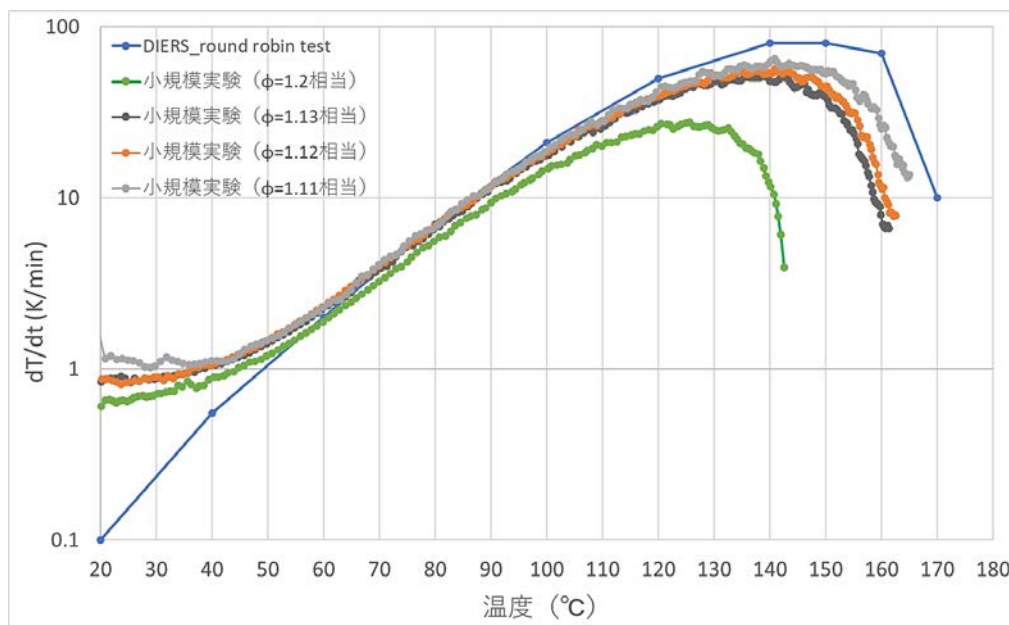


図 3-23 ポリノミアル係数の操作による ϕ 値低減検討の実験結果

$\phi=1.11$ の実験は、サンプルの温度上昇は既に耐圧ガラスセルに ϕ 値分だけの熱量を奪われていることを仮定し、損失したと推測される熱量を予めヒーター出力で補うことにより、より断熱に近い状態を作り出せないかと考えて行った結果である。しかしながら、耐圧ガラスセルの熱伝導率と熱容量から、ヒーター出力による熱量が耐圧ガラス容器へ伝熱するためにもある有限の時間が必要であり、サンプル溶液の温度を検知して出力するだけでは、完全に断熱状態を作り出すことは出来ず、このような操作をしたとしても本実験で使用している耐圧ガラスセルを用いている上では $\phi=1.11$ 程度の熱損失は妨げられないと考えられる。また、上述の伝熱モデルによる解析を実施したところ、表 3-3 の様に近い値を得ることが出来ることを確認した。

表 3-3 伝熱計算による ϕ 値の予測結果

実験 No.	実験条件	ϕ 値 (実験)	ϕ 値 (推算)
F-211027-0100	メタノールで作成したポリノミアル係数を使用	1.2	1.17
F-211111-0100	耐圧ガラス容器の熱損失分 (ϕ 値で 0.65 分) の電力を追加供給	1.13	1.13
F-211119-0301	耐圧ガラス容器の熱損失分の電力を追加供給し、更にメタノールとサンプル溶液の比熱差分を追加	1.12	1.13
F-211119-0400	温度計測された dT/dt は既に容器へ熱量が希釈されたものと仮定し、真の dT/dt を推算した上で、耐圧ガラス容器の熱損失分の電力を追加供給し、更にメタノールとサンプル溶液の比熱差分を追加	1.11	1.11

以上の実験結果ならびに考察より、本実験装置では、 $\phi=1.2$ 程度の熱損失を有する装置であり、サンプル溶液の温度上昇速度分を足し合わせて制御することで $\phi=1.11$ 程度までの断熱状態を作り出すことは可能である。しかしながら、 $\phi=1.11$ を作り出すためには、事前に一度実験を行い、発熱速度を取得しておくことが必要であり、実験操作としては煩雑で時間を要する。更に、他の物質により実験を行う際には、比熱や発熱速度などが異なるため、その実験でどの程度の ϕ 値の実験を行っているかを、上述した伝熱モデルを使用して確認することも重要であると考えられる。一方で、実機スケールのプロセス機器の ϕ 値は、1~1.3 程度と推測される。実機スケールにおける安全弁口径の推算に本実験結果を使用する際には、実験における ϕ 値を推算対象の実機の ϕ 値と同等以下にする必要がある。もし、実験における ϕ 値を実機より小さく出来ない場合は、現在の実験技術では適用範囲外となるため、次節にて ϕ 補正について考察を行った。

3.2.4 大規模実験との比較¹⁶⁸⁾⁻¹⁷²⁾

メタノリシス反応については、ISO 法などによる安全弁の口径を推算するための基礎データとなる密閉系での VSP2 の試験だけではなく、より大きなスケールにおいて、実際に脱圧設備を使用した放圧試験が過去に実施されている。過去の実験データにおける、滞留量、放出口径ならびに面積、放圧時の機器内の超過圧力のデータは以下の表 3-4 の通りである。

表 3-4 メタノリシス反応における脱圧実験結果

実験	液滞留量 (L)	放出口径 (mm)	放出面積 (m ²)	設定圧に対する超過圧力の割合(%)
小規模実験 (本研究)	0.027	0.25	4.91E-08	4
大規模実験 (文献値)	1.02	2.5	4.91E-06	9
	9.8	10	7.85E-05	5
	9.8	7.1	3.96E-05	17
	65.1	27.1	5.77E-04	2
	280	15	1.77E-04	100
	280	13	1.33E-04	140
	10000	150	1.77E-02	30

ISO 法では、実験により得た単位質量あたりに発生するガス量 (kg/sec/kg) がスケールに関するパラメータであり、これに実機滞留量を乗じてガス発生速度 $Q_{m,sv}$ (kg/sec) とし、これを吹き出し可能な単位面積当たりの質量流量 m_{sv} (kg/sec/m²) で除することにより、安全弁の必要面積を得ている。つまり、 A/V というスケール則が成立していることを前提に定式化されている。表 3-4 に記されたデータを用いて、 A/V を横軸とし、暴走時に安全弁の設定圧を超過して圧力上昇した割合を縦軸としたグラフを図 3-24 の様に作成した。

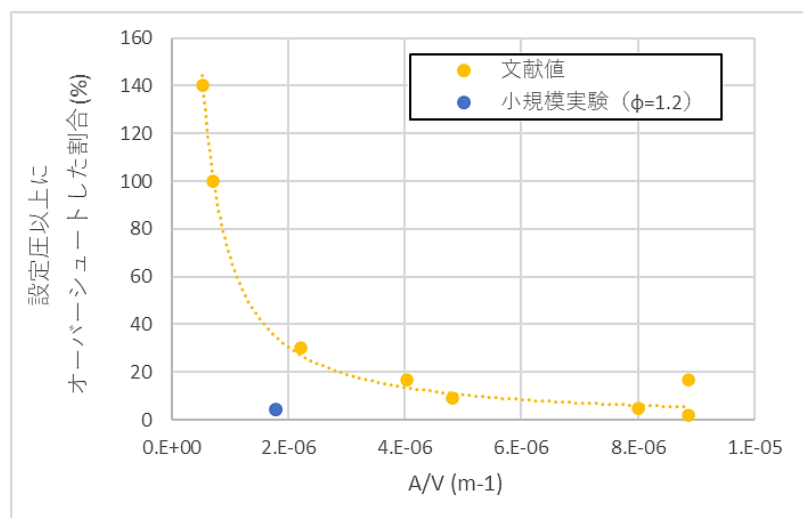


図 3-24 安全弁の設定圧からの超過割合と A/V の関係性

文献値のプロットは、図中に示した曲線のような相関性がある様に見えるが、本実験のプロットはその曲線から外れた位置にプロットされる結果を得た。大規模実験の文献には、 ϕ 値の記載や実験設備の詳細な仕様が記されていないが、スケールが大きくなると ϕ 値は 1 に近くなるため、本実験の ϕ 値が大きいために文献値と相関性が見られなかったと捉え、考察を行った。メタノリス反応の暴走において、 $\phi=1.2$ における dT/dt の最大値は 26K/min であり、 $\phi=1$ における dT/dt を推算したところ、最大値は 123K/min である。 ϕ 値の違いで dT/dt は、 $123/26=4.6$ 倍異なる結果を得ている。暴走時に発生する圧力は、非凝縮性ガスの発生速度および温度上昇に伴う蒸気発生速度によるものであり、反応速度と dT/dt は比例関係にあり、更に非凝縮性ガスの発生速度も同様に比例関係にある。また、蒸気の発生速度は dT/dt と比例関係にあり、つまり dT/dt と dP/dt は比例関係にあると言える。更に、圧力上昇速度 dP/dt と発生ガスの質量流速は、状態方程式の関係性を介して比例関係にあり、また、安全弁からの脱圧時の放出流量（質量流量）は圧力と比体積と流量パラメータ C （状態量である ω パラメータで表される係数）により決まるが、吹き出し設定圧下において吹き出し流体の密度（比体積の逆数）および流量パラメータ C が決まり、吹き出している状態では安全弁の口径が異なってもこれらは同じ値を取るため、式 3-19 の様に dT/dt と必要面積は比例関係にあると考えられる。

$$\frac{dT}{dt} \propto \frac{dP}{dt} \propto Q_{m,out} \propto m_{sv} A = AK_{dr} C \sqrt{2 \frac{p_0}{v_0}} \quad (\text{式 3-19})$$

したがって、 ϕ 値の違いによる dT/dt の比率 4.56 を $\phi=1.2$ の必要面積に乘じることで $\phi=1$ の時の必要面積を推算することが可能であると考えられる。上述の方法により ϕ 補正した結果を図 3-25 に示す。

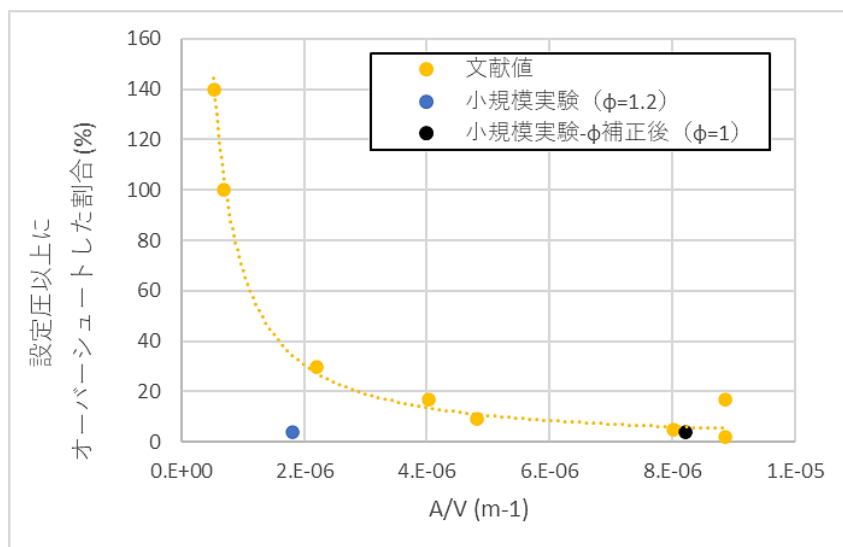


図 3-25 安全弁の設定圧からの超過割合と A/V の関係性における本実験の ϕ 補正

$\phi=1$ に補正した結果は、文献値のプロットと同様の傾向を示す位置となった。また、安全弁の許容アキミュレーション圧力である設定圧の 10% を閾値として考え、機器内の超過圧力が 10% 以下のものを吹き出し可能であったと見做し、該当データのみをプロットして図 3-26 に示した。

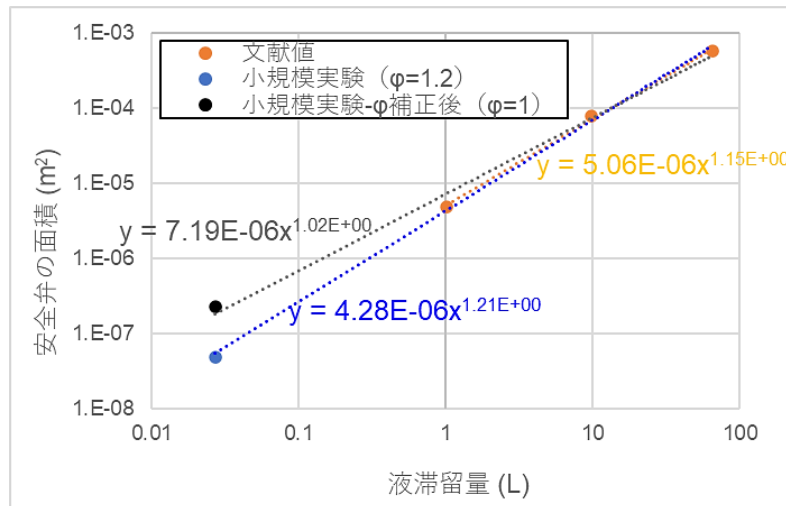


図 3-26 安全弁の必要面積における本実験（ ϕ 補正前後）と大規模実験との相関関係

図には、文献値、本実験結果（ $\phi=1.2$ ）および本実験結果を $\phi=1$ に補正したものをプロットし、更に大規模実験データである文献値の 3 点のみをフィッティングした近似線（橙色）と、文献値および小規模実験（ $\phi=1.2$ ）の 4 点をフィッティングした近似線（青色）と、文献値および小規模実験を ϕ 補正したもの（ $\phi=1$ ）の 4 点をフィッティングした近似線（黒色）の 3 つの近似線を示している。A/V でスケール則が成立している場合は、x の指数乗の項である近似線の傾きは凡そ 1 に近い数字になるはずであるが、文献値のみの近似線では 1.15、文献値と小規模実験を合わせた近似線では 1.21 となっており、 ϕ 値が大きい本実験のデータが加わった方が 1 から外れる傾向にある。また $\phi=1$ に補正したものを文献値に加えて作成した近似線は傾きが 1.02 であるため、実験スケールが 1L の文献値および 27mL の本実験では ϕ 値が次第に大きくなっており、近似線の傾きが急になったものと推察される。実際に、本実験結果を使用して実機の安全弁の必要口径を推算する場合には、A/V でスケール則が成立している、すなわち、グラフの傾きを 1 として、必要口径を推算することが考えられる。

$$A_{real} = \frac{A_{test}}{V_{test}} V_{real} \quad (\text{式 3-20})$$

表 3-5 に、実験結果 ($\phi=1.2$) および ϕ 補正後 ($\phi=1$) の 2 ケースにおいて、文献の 1L~65L スケールについて必要口径の推算を行った結果を示す。

表 3-5 本実験結果を使用した大規模実験における必要口径の推算結果

	必要口径 (実験値) (mm)	滞留量 (実験値) (L)	滞留量 (文献値) (L)	必要口径 (推算値) (mm)	必要口径 (文献値) (mm)	推算値/文献値
実験結果 ($\phi=1.2$)	0.25	0.027	1.0	1.5	2.5	0.61
	0.25	0.027	9.8	4.8	10	0.48
	0.25	0.027	65.1	12.3	27.1	0.45
ϕ 補正後 ($\phi=1$)	0.53	0.027	1.0	3.3	2.5	1.31
	0.53	0.027	9.8	10.2	10	1.02
	0.53	0.027	65.1	26.2	27.1	0.97

推算値/文献値で $\phi=1.2$ と 1 の結果を比較すると、 $\phi=1.2$ の方はいずれも過小評価する結果を得ており、 $\phi=1$ で推算した結果はいずれも推算精度が良い結果を得ている。 $\phi=1$ で 1L の規模を推算した結果は 1.31 と少し大きい結果を得ているが、これは実験規模が小さくなると ϕ 値が大きくなる傾向にあるために、本実験を $\phi=1$ に補正して推算した結果の方が大きくなったためと考えられる。以上の様に、本実験結果を用いることで、実機における安全弁の口径を推算可能であることが示唆された。但し、スケール則を証明するための大規模実験および小規模実験のデータが十分ではないこと、また暴走挙動によっては、現在の理論構成の範囲を逸脱するものとなる可能性もあるため、留意しなければならないことを含み置く必要がある。また、前述の様に、重合反応の様に反応途中で粘度や表面張力が大きく変化するもの、並びに発泡性の反応挙動を呈するものについては、本研究の適用範囲外である。

3.3 安全弁からの吹き出し実験

第2章で検討を行った詳細解析シミュレーションの推算結果の妥当性を確認するために、製作した小規模実験装置を使用して、検証実験を行った。検証実験は、詳細解析シミュレーションを実施したケーススタディーの条件に合わせ、実験に使用するサンプル組成や安全弁の設定圧、排ガスライン有無などの前提条件を設定して行った。

3.3.1 サンプル

暴走実験は、メチルエチルケトンパーオキサイド (MEKPO) の熱分解反応について行った。サンプルの組成を表3-6に示す。実験には、MEKPO/DMP/TOL30を主に使用しており、MEKPO/DMP/TOL50は排ガスラインのみで安全弁がない系で解析した結果との比較のために使用した。

表3-6 各サンプルの組成

略表記	組成 (wt.%)
MEKPO/DMP/TOL30	MEKPO 28/フタル酸ジメチル 42/トルエン 30
MEKPO/DMP/TOL50	MEKPO 28/フタル酸ジメチル 42/トルエン 50

3.3.2 実験条件

実験条件を表3-7に示す。本実験では、安全弁の設定圧を400kPagおよび200kPagの密閉系の反応器を想定したケース(実験No.1-1~2-3)、排ガスラインを設置したケース(実験No.3-1、3-2)および安全弁を設置せずに排ガスラインだけ設置したケース(実験No.4-1、4-2)について実験を行った。これらの実験条件は、Aspen Dynamicsで作成した詳細モデルの解析結果との比較を行うために、前提条件を詳細モデルと同様にして実験を行った。

表3-7 実験条件一覧

実験 No.	サンプル	安全弁口径 (mm)	安全弁設定圧 (kPag)	最大到達圧力 (kPag)	排ガスライン有無 (0.5m)
1-1	MEKPO/DMF/TOL30	2.00	400	421	-
1-2	MEKPO/DMF/TOL30	1.35	400	470	-
1-3	MEKPO/DMF/TOL30	0.70	400	1358	-
2-1	MEKPO/DMF/TOL30	2.00	200	221	-
2-2	MEKPO/DMF/TOL30	1.35	200	223	-
2-3	MEKPO/DMF/TOL30	0.70	200	1267	-
3-1	MEKPO/DMF/TOL30	2.00	400	797	+
3-2	MEKPO/DMF/TOL30	1.35	400	761	+
4-1	MEKPO/DMF/TOL50	-	-	14	+
4-2	MEKPO/DMF/TOL50	-	-	1449	+

3.3.3 実験手順

本実験は以下の手順で実施する。尚、本実験は、ガラス容器へ圧力を掛けること、その中に試薬を入れていること、直流電源装置により高い電圧および電流を発生させること等の危険性を伴う操作があるため、実験手順や操作の誤りがないように、十分に留意して実験を行うことが必要である。また、直流電源装置を使用する際には、電源装置周りおよび SUS 容器が置かれたブースには他者が近づかない様に、ロープおよび張り紙により進入を禁止する旨の表示を行い、試験中は立ち会って実験を行った。

- ①試験で使用する安全弁のオリフィスを選定し、配管部分へセットする
- ②配管部分の気密試験を行う
- ③安全弁の設定圧の調整を行う
- ④配管部分に保温材を巻き付ける
- ⑤耐圧ガラス容器の重量を測定する
- ⑥試料をパスツールピペットで耐圧ガラス容器へ入れ、重量を測定する
- ⑦耐圧ガラス容器を配管へ接続する
- ⑧サンプルヒーターを耐圧ガラス容器へ設置する
- ⑨プラスチックビーカーの中に断熱材を敷き詰め、耐圧ガラス容器を設置する
- ⑩攪拌器で攪拌子を回転させ、攪拌子の回転数を調整する
- ⑪耐圧ガラス容器を設置した後の気密試験を行う
- ⑫耐圧ガラス容器内の気相部を窒素で置換する
- ⑬耐圧ガラス容器と配管の接続部分に保温材を巻き付ける
- ⑭サンプルヒーターと配管ヒーターを接続する
- ⑮攪拌器を SUS 容器へ設置する
- ⑯廃液容器に水を入れ、安全弁の噴出し先配管を廃液容器内へ挿入する
- ⑰耐圧ガラス容器、配管、安全弁、廃液容器の一連の装置を SUS 容器内へ設置する
- ⑱ヒーター用電源ケーブルへサンプルヒーター/配管ヒーターを接続する
- ⑲温度計 2 本と圧力計をそれぞれ接続する
- ⑳ビデオ撮影をする場合は、ビデオの準備を行う
- ㉑攪拌器の電源をオンにし、回転していることを音で確認する
- ㉒SUS 容器の蓋を閉め、クランプで固定する
- ㉓SUS 容器内の窒素置換を行う
- ㉔直流電源装置のコンセントを差し込み、分電盤および本体の電源をオンにし、外部入出力モードに設定する
- ㉕ARSST の制御 PC で測定条件を設定し、実験を開始する
- ㉖実験終了後、直流電源装置の電源および分電盤をオフにし、コンセントを抜く
- ㉗ARSST のモニターにて、耐圧ガラス容器および配管内の温度、圧力が低下したことを確認する

- ⑳SUS 容器へ窒素導入および排出用の配管を接続し、排出用配管のもう一端は屋外排気用配管へ接続する
- ㉑窒素を流し、SUS 容器内のガスを一定時間、排出する
- ㉒SUS 容器のクランプを外して蓋を開け、SUS 容器内の窒素が空気に入れ替わるまで、一定時間、ドラフトで吸気を行う
- ㉓耐圧ガラス容器および配管内に、非凝縮性ガスの残圧がある場合は、排出用の配管を接続し、屋外へ排気する
- ㉔ヒーター用電源ケーブル、温度計 2 本、圧力計およびビデオ撮影をする場合は、ビデオの接続を取り外す
- ㉕耐圧ガラス容器、配管、安全弁、廃液容器の一連の装置を SUS 容器から取り出す
- ㉖サンプルヒーター、配管ヒーターおよび保温材を外す
- ㉗耐圧ガラス容器と配管部を接続しているナットを外す
- ㉘耐圧ガラス容器を取り外し、残った液体の重量を測定する

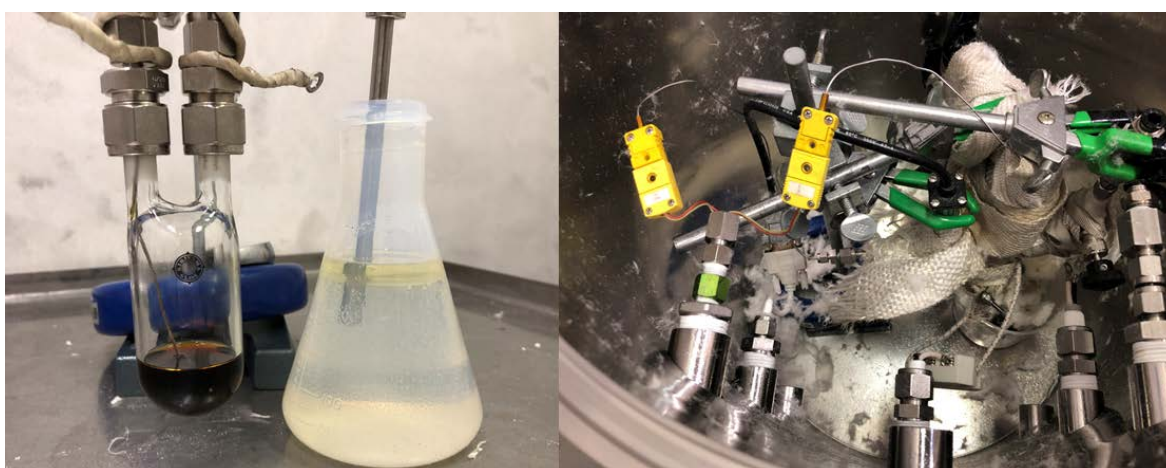
3.3.4 実験結果および解析

実験結果の一覧を表 3-8 に示す。

表 3-8 実験結果一覧

実験 No.	サンプル	安全弁口径 (mm)	安全弁設定圧 (kPag)	最大到達圧力 (kPag)	排ガスライン有無 (0.5m)
1-1	MEKPO/DMF/TOL30	2.00	400	421	-
1-2	MEKPO/DMF/TOL30	1.35	400	470	-
1-3	MEKPO/DMF/TOL30	0.70	400	1358	-
2-1	MEKPO/DMF/TOL30	2.00	200	221	-
2-2	MEKPO/DMF/TOL30	1.35	200	223	-
2-3	MEKPO/DMF/TOL30	0.70	200	1267	-
3-1	MEKPO/DMF/TOL30	2.00	400	797	+
3-2	MEKPO/DMF/TOL30	1.35	400	761	+
4-1	MEKPO/DMF/TOL50	-	-	14	+
4-2	MEKPO/DMF/TOL50	-	-	1449	+

実験後のサンプル容器ならびに廃液容器の様子を図 3-27 に示す。図 3-27(a)の様に、実験後はサンプル容器内の液の滞留量が減っており、また、水を入れた廃液の上部には着色した油層が浮いていることが確認された。図 3-27(b)は、サンプル容器が急峻な圧力上昇に耐えきれずに破裂し、その際に気液平衡破綻型爆発 (BLEVE) が発生して周囲の断熱材を飛散させた状況を示したものである。40mL という小規模のサンプル容器であっても、圧力を瞬時に開放した際の影響は非常に大きいことが伺える。また、その他の実験の様子は付録 2 に示した。



(a) 暴走実験終了後のサンプル容器
および廃液容器の様子

(b) 暴走実験中にサンプル容器が
飛散したケースの密閉容器内の様子

図 3-27 MEKPO の暴走実験後の様子

MEKPOの分解暴走実験は、40°C~100°Cまでの間はPID制御により0.5K/minで昇温していき、ポリノミアルパラメータを取得し、100°C以降はポリノミアル制御による断熱制御を行った。図3-28に異なる安全弁の口径を設置した場合の実験結果を示した。サンプル容器内の温度が上昇していき、やがて140°C付近まで温度が上昇した際に容器内圧力が安全弁の設定圧力に到達し、安全弁が開放して系内圧力は最も激しい暴走が発生するまでは400kPagで一定になっている挙動が観測された。この際、140~180°C付近において緩和と見られる温度上昇が緩やかになる部分があった。400kPagにおけるトルエンの沸点が180°C、またMEKの沸点が140°Cであるため、MEKPOが分解して生成した低沸点成分がこの緩和現象に寄与していると考えられる。シミュレーションにより推算した安全弁の必要口径は2mmであり、それより小さい1.35mmおよび0.7mmという3種類の口径を設定して実験を行った結果、口径2mmでは脱圧可能である結果を得て、1.35mmおよび0.7mmでは安全弁が開放した後も、吹き出し流量が不足してサンプル容器内圧力が上昇している結果を得た。

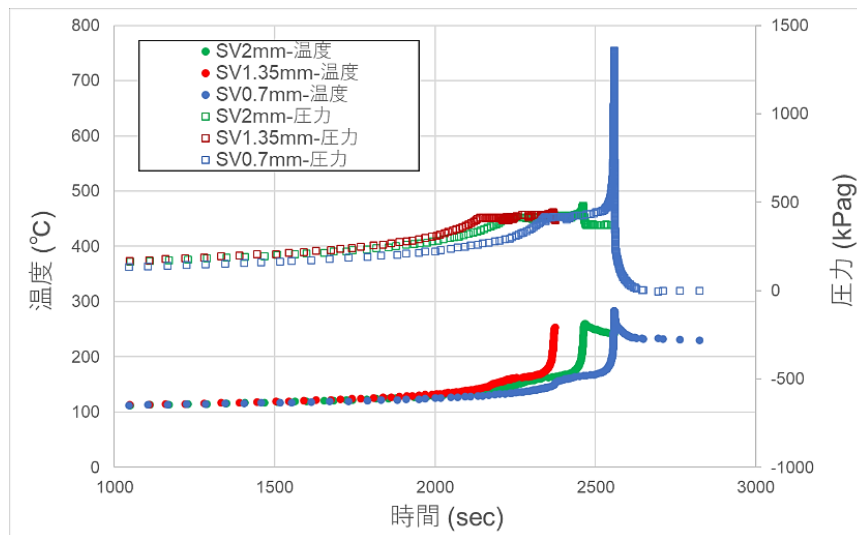


図3-28 MEKPOの暴走実験結果（温度および圧力の経時変化）

次に各実験における温度上昇速度の解析結果を図 3-29 に示す。140～180℃付近で dT/dt が小さくなっているのは、緩和が起こり、発生した分解熱が顕熱ではなく潜熱として使用され、温度上昇が一時的に緩やかになっているためであると考えられる。安全弁の口径の不足により顕著な圧力上昇が観測された安全弁の口径 0.7mm のケースでは、系内圧力の上昇による沸点上昇が起こっているため、温度上昇速度の最大到達値が他の 2 つに比べ、非常に大きな結果を得ていると考えられる。

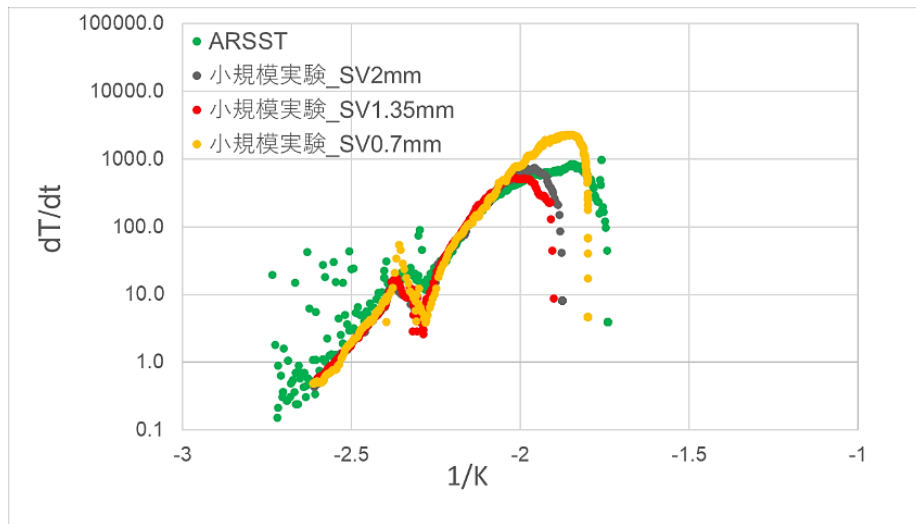


図 3-29 MEKPO の暴走実験結果 (温度上昇速度と温度の関係)

本実験では、密閉容器の中にカメラを設置し、反応暴走の様子について動画撮影を行った。密閉容器の中は暗く、また被写体であるサンプル容器までの距離が十センチ程度であるため、暗い場所で撮影が可能で、短い焦点距離で撮影が可能である LED を内蔵した内視鏡をカメラとして選択し、動画撮影を行った。反応暴走の様子を可視化することにより、気泡発生状況やそれが気液二相流に発展する様子などを確認することが可能であり、暴走挙動の現象の理解に役立つことが出来ると考えられる。図 3-30 の(a)～(f)に撮影した動画のキャプチャ画像を示す。(a)は、サンプル容器の圧力は安全弁の設定圧には到達しているが、まだ暴走反応が激しくなる前の様子であり、細かい気泡が少し発生している様子である。サンプル液は透明の液体であったが、昇温の過程で熱履歴を経て、黄土色へと変化していることが観察された。やがて反応が進行すると(b)の様に液相の至る所から発泡が始まり、暴走が次第に加速していく。(c)では、暴走の速度がピークとなり、サンプル容器内では完全に気相と液相が混在する気液混相の状態となっており、安全弁からも気液二相流の状態での脱圧が進行していると推察される。(d)では、暴走のピークが終了し、残った MEKPO が発泡を維持しているが、気液が次第に分かれ始めている様子が見られる。(e)では、さらに発泡が収まって来て、気液が混相している部分が低下している様子が観察される。最後の(f)では、完全に暴走が終了し、発泡がなくなり、濃い褐色の残差物がサンプル容器内に残った様子が観察される。

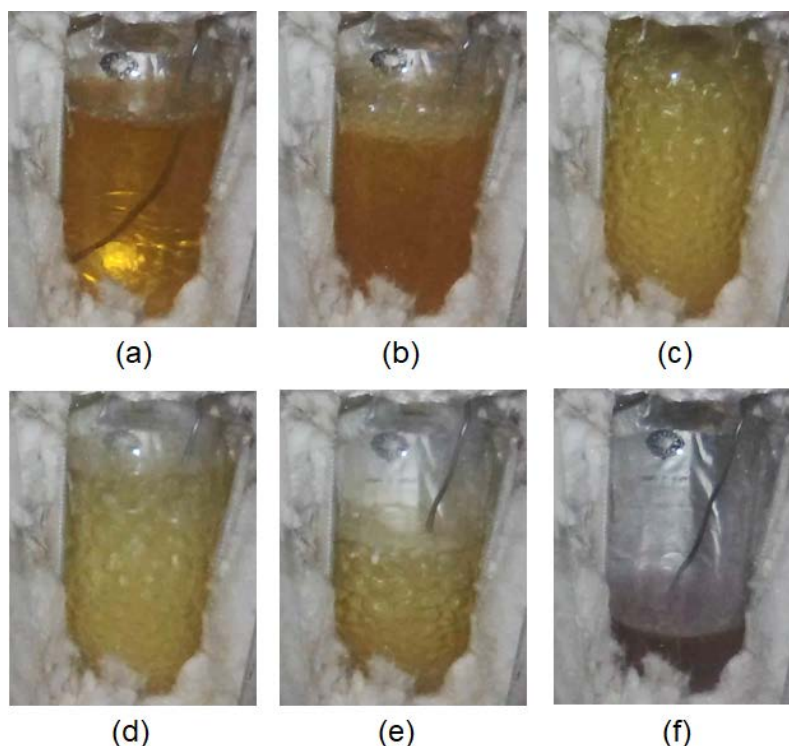


図 3-30 MEKPO の暴走実験の可視化

3.3.5 暴走実験結果とシミュレーション結果との比較

実験結果およびシミュレーションによる推算結果について、A/V および反応器内の最大到達圧力に関して纏めた図を図 3-31~3-34 に示す。

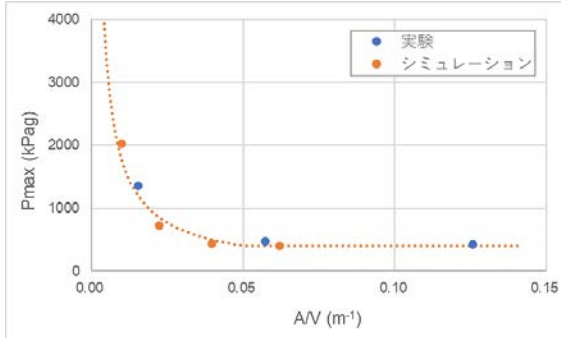


図 3-31 実験とシミュレーションの比較
安全弁設定圧 400 kPag (1-1~1-3)

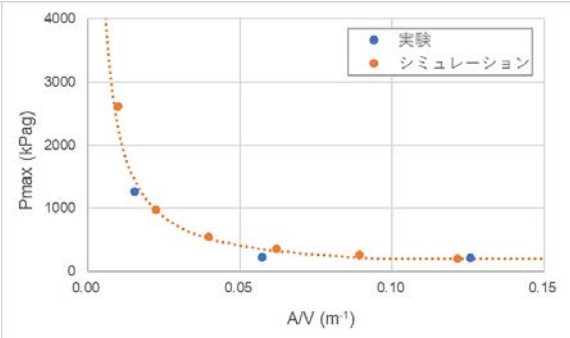


図 3-32 実験とシミュレーションの比較
安全弁設定圧 200 kPag (2-1~2-3)

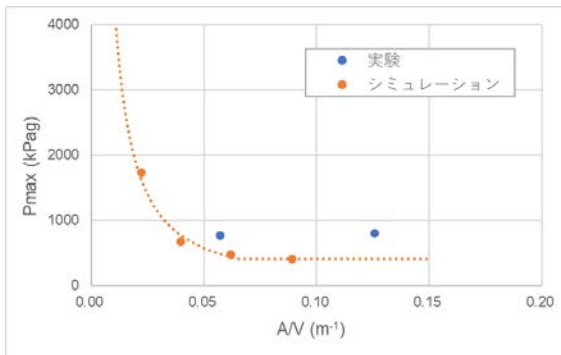


図 3-33 実験とシミュレーションの比較
安全弁 400 kPag +排ガスライン(3-1、3-2)

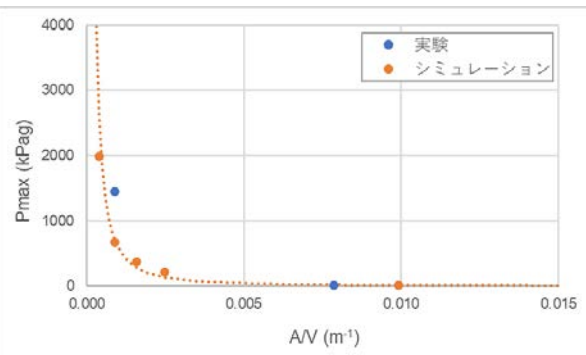


図 3-34 実験とシミュレーションの比較
排ガスラインのみ(4-1、4-2)

密閉系の反応器に安全弁を設置したケースが、図 3-31 および 3-32 であり、安全弁の設定圧力はそれぞれ 400kPag および 200kPag である。また、設定圧 400kPag の安全弁に加え、排ガスラインを設置したケースが図 3-33 であり、更に安全弁を設置せずに排ガスラインのみを設置したケースが図 3-34 である。

上述の 3.2.3 の ϕ 補正と同様に、ここでも小規模実験の結果を ϕ 補正する必要がある。実機における必要口径を推算する場合は、実機の ϕ 値に合わせる必要があるが、今回はシミュレーション結果との比較であり、このシミュレーションは ARSST による測定結果を使用したものであるため、ARSST の ϕ 値に合わせる必要がある。小規模実験および ARSST の ϕ 値を推算した結果を表 3-9 に示す。

表 3-9 小規模実験装置ならびに ARSST における ϕ 値推算結果

実験 No.	サンプル	小規模実験装置 ϕ 値	ARSST ϕ 値	プロットが移動する方向
1-1	MEKPO/DMF/TOL30	1.09	1.14	←
1-2	MEKPO/DMF/TOL30	1.04		←
1-3	MEKPO/DMF/TOL30	1.04		←
2-1	MEKPO/DMF/TOL30	1.15		→
2-2	MEKPO/DMF/TOL30	1.04		←
2-3	MEKPO/DMF/TOL30	1.04		←
3-1	MEKPO/DMF/TOL30	1.20		→
3-2	MEKPO/DMF/TOL30	1.18		→
4-1	MEKPO/DMF/TOL50	1.08	1.16	←
4-2	MEKPO/DMF/TOL50	1.03		←

実験 No.2-1、3-1 および 3-2 については、ARSST よりも ϕ 値が大きくなっている。これらは、温度上昇速度が非常に大きかった実験であり、サンプル液と耐圧ガラス容器との間の温度差が大きくなると、サンプル液からの熱の移動量が多くなり、 ϕ 値が大きくなるためである。 ϕ 値が ARSST より大きくなると、熱損失が大きいため必要口径を過小評価し、つまり横軸の必要面積 A を小さく推算しているため、 ϕ 補正を行うと A を大きくする方向、つまり右側へプロットが移動することになる。このようにして、 ϕ 値が大きい場合はプロットは右側へ移動し、 ϕ 値が小さい場合はプロットは左側へ移動することとなる。

ϕ 補正を行った結果を図3-35~38に示した。全体的に黒色のプロット（ ϕ 補正後）は青色のプロット（ ϕ 補正前）よりも、シミュレーションの結果により近い結果を得られていると思われるが、図3-37については、計算結果とは異なる結果を得た。

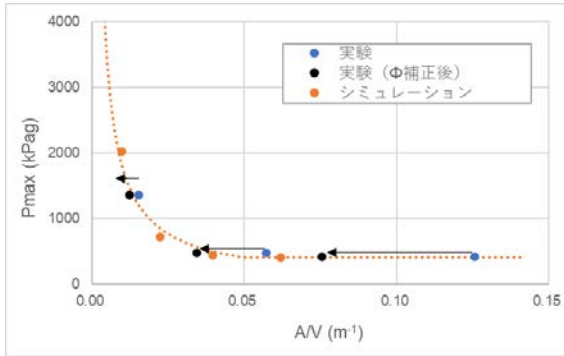


図3-35 実験とシミュレーションの比較
 ϕ 補正後、安全弁設定圧 400 kPag (1-1~1-3)

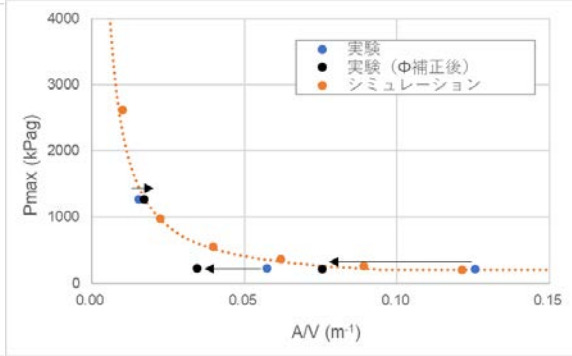


図3-36 実験とシミュレーションの比較
 ϕ 補正後、安全弁設定圧 200 kPag (2-1~2-3)

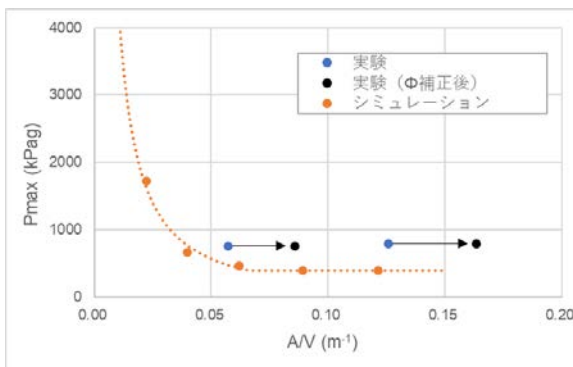


図3-37 実験とシミュレーションの比較
 ϕ 補正後、安全弁 400 kPag +排ガスライン(3-1, 2)

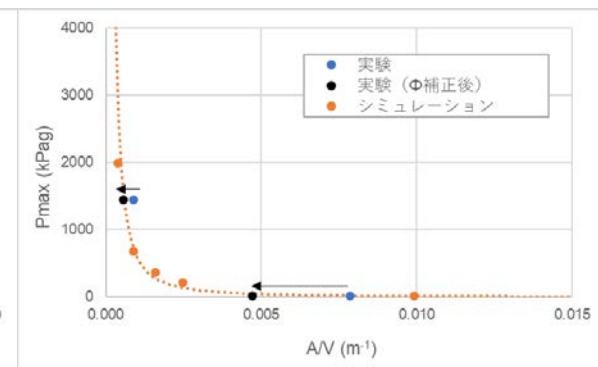


図3-38 実験とシミュレーションの比較
 ϕ 補正後、排ガスラインのみ(4-1, 2)

例えば、計算では脱圧可能と推算された A/V が 0.12 付近のプロットに対して、実験結果では 1000kPag 付近まで圧力上昇している。これは、図 3-39 の様に、反応暴走による圧力上昇速度が非常に速く、一方で安全弁が全開になるまでに 120ms を要しているため、吹き出し量が大きくなる前に圧力が上昇したためだと考えられる。この実験での圧力上昇速度は、8336kPa/s であり、120ms では 1000kPag の圧力上昇となる。また、ISO には、安全弁が使用可能な圧力上昇の適用限界として 20kPa/s という記載があるため、これを遥かに超えている本ケースでは安全弁での脱圧は難しいということが確認できた。また、非常に激しい反応暴走が発生した理由としては、トルエン濃度 30% の場合は、MEKPO の分解反応によりトルエンが全量気化し、液相中では MEKPO が濃縮された形になってしまうためであると考えられる。

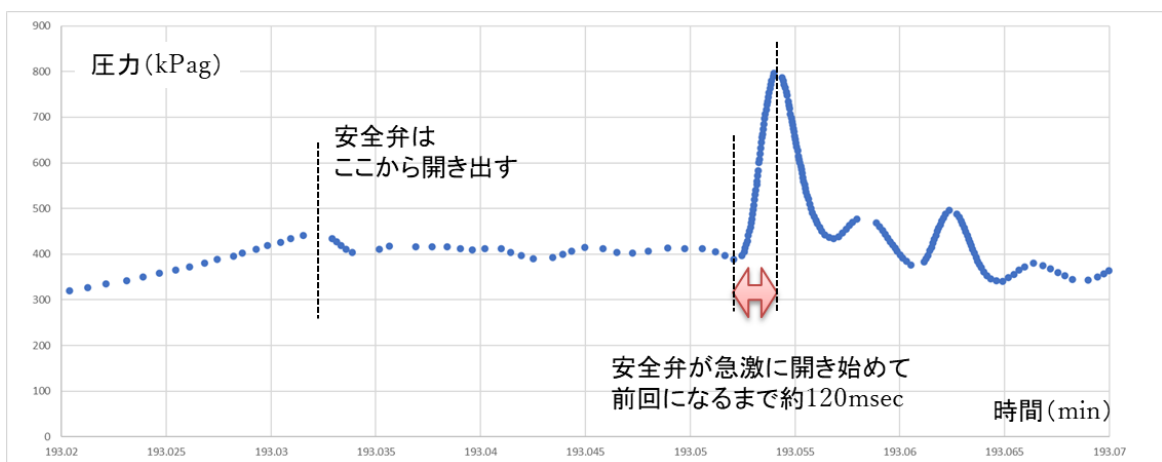


図 3-39 安全弁が全開になるまでの時間と圧力上昇の関係

また、図 3-38 は安全弁を設置せずに排ガスラインのみで脱圧可能かを確認した実験であるが、これは詳細モデルにより、トルエン濃度を 50% まで増加させることにより、MEKPO の分解反応による熱量はすべてトルエンの蒸発に使用され、激しい暴走は発生しないという解析結果を得ていたため、実施した実験である。トルエン濃度 30% の場合は、図 3-37 の様に激しい暴走が発生するが、トルエン濃度 50% の場合は、激しい暴走が発生せずに安全弁の設置が不要である計算結果と一致する結果を得ている。

次に、反応暴走中の乱流の状態について、考察を行った。図 3-30 の(a)および(b)ではチェーン乱流の様な液相に細かい気泡が分散する乱流状態が見られた。(c)以降はサンプル容器全体が気液混相となっており、乱流状態を判別することは難しかった。チェーン乱流において気液二相流が発生する境界条件として、式(1)および(2)の関係式が知られている。ここで、 Ψ は無次元気泡上昇速度、 $\bar{\alpha}$ はボイド率、 C_0 は二相流による吹き出しに関する相関パラメータ、 V_T は反応器容量、 V_L は反応器内の液相容量である。 C_0 の値を、1.5、1.2 および 1.0 とした気液二相流の境界線ならびに詳細モデルによる計算結果を図 3-40 に示した。横軸は、無次元気泡上昇速度であり、空塔速度を気泡の上昇速度で割ったものである。縦軸は、機器内の液体の充填率である。暴走の挙動を把握するために、図 3-30 の(a)~(c)が図 3-40 におけるどの部分に位置するかについて、撮影した動画の解析を行った。

$$\Psi = \frac{2\bar{\alpha}}{1 - C_0\bar{\alpha}} \quad (\text{式 3-21})$$

$$\bar{\alpha} = \frac{V_T - V_L}{V_T} \quad (\text{式 3-22})$$

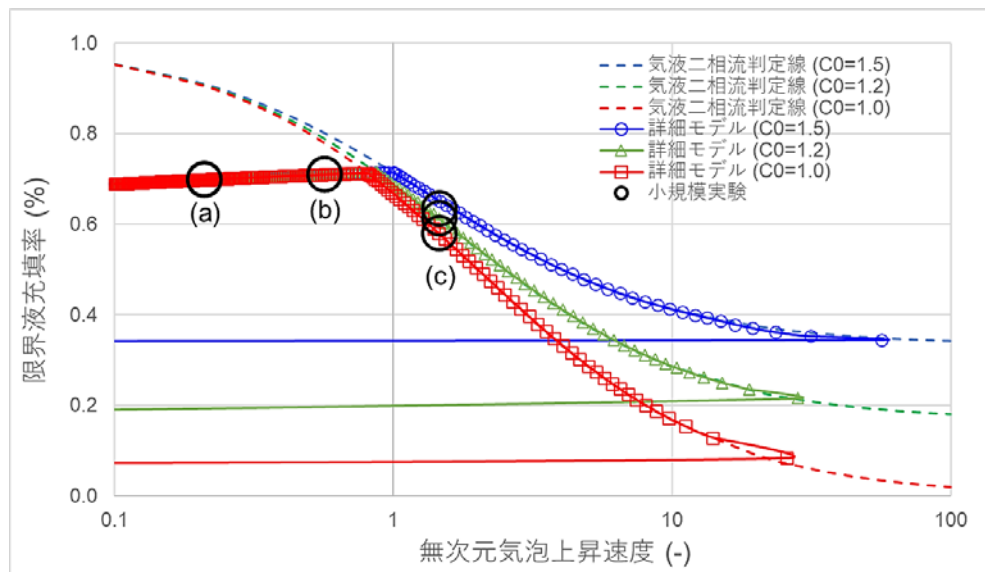


図 3-40 暴走挙動と可視化結果の関連付けと流量係数について

図 3-40 の(c)から更に右側に暴走は進行しているが、(c)より後については、動画による解析は容易ではなかった。まず横軸について、空塔速度は、暴走により発生した非凝縮性ガスおよび蒸気による体積流量をサンプル容器断面積で割ったものであり、廃液容器で発生する気泡の大きさおよび数を動画から読み取り、推算を行った。但し、発生しているガスは非凝縮性ガスよりも溶媒蒸気の方が多く、また動画に気泡として映っているのは非凝縮性ガス分だけと考えられるため、計算結果から蒸気発生分を補正して空塔速度を推算した。また、気泡上昇速度は、サンプル容器内の動画から気泡が上昇する速度を読み取り、直接、解析を行った。(a)~(c)の解析について、暴走時の温度と無次元気泡上昇速度との関係を確認したとこ

ろ、実験値と計算値で良好に一致していることが確認出来た。縦軸の液面については、本実験の実験画像の解析からは分からないため、(a)~(c)の各温度における液面值の計算結果を使用し、図 3-40 に (a)~(c) のプロットを行った。(a)および(b)は、図 3-30 ではまだ液面がサンプルセルの上部には到達しておらず、図 3-40 から気液二相流は発生していないことが分かる。(c)については、液面がサンプルセルの上部には到達し、気液二相流の境界条件付近で反応暴走が進行していることが分かり、未だ液面が大きく低下し始める段階での様子であることが分かる。

ISO では C_0 は 1.5 が採用されており、これはガス発生系の暴走反応で良く一致する値であり、DIERS では緩和系の場合は 1.0 が良く一致するとされている。図 3-30 の(a)および(b)では、MEKPO の分解ガスの発生による微小な気泡が生成している状態であり、その後、(c)ではトルエンの沸騰が起こっているために大きな気泡が生成している様子が観察される。気泡が大きい方が液面を持ち上げる効果が大きく、つまり緩和系の方がガス発生系よりも無次元気泡上昇速度の値が小さくても気液二相流が発生することになると考えられる。また、ガス発生系および緩和系の場合の最終液面は、式 3-21 によると、それぞれ約 30%および 10%であり、一方で暴走実験後の最終液面は 20%であった。最終液面が 20%となる C_0 は 1.2 であり、また本研究の反応暴走はハイブリッド系であることを考えると、ガス発生系と緩和系の中間の C_0 の値になっていることが推測される。したがって、ISO では、 C_0 の値はガス発生系を想定して 1.5 と決められているが、反応の系に応じてより適切なパラメータは個々に存在することが考えられる。本実験の様な可視化技術を利用し、暴走反応を解析することで、より適切な現象把握や解析パラメータの取得および詳細シミュレーションへの適用に繋げることが可能であると考えられる。

3.4 まとめ

本研究では、安全弁の必要口径を実験的に取得することが可能である小規模実験装置を開発した。本実験の適用範囲としては、 ϕ 値は緩和系の実験においては 1.2 以上、気液二相流が発生する系においては 1.11 以上であり、また安全弁設定圧としては 1MPa 未満、圧力上昇速度は 20kPa/s 以下という範囲内で、実プロセスへの適用が可能である。また、 ϕ 補正を行うことにより、上記の ϕ 値以下の実プロセスへの適用の可能性も示唆された。

また、詳細解析モデルにおける計算結果との比較を実施し、計算と実験で同様な結果を得ることが出来、ケーススタディーの妥当性を検証することが出来た。但し、同様の結果を得られなかった事例として、排ガスラインが有るケースがあり、シミュレーションでは表現出来なかった事象を特定することが出来た。具体的には、詳細モデルの計算には、安全弁が開閉する速度については考慮されておらず、安全弁の設定圧を超過した時点で即座に安全弁が全開となるために、ある口径で脱圧可能という結果を得ていたが、実際に小規模実験で実験を行うと、反応暴走による圧力上昇速度が速すぎるため、安全弁が全開になるまでに耐圧ガラス容器内の圧力が上昇し、安全弁では対応が出来ないという結果であった。シミュレーションは作成者が設定した通りの前提条件で計算が為されるため、このように考慮出来ていなかったパラメータにより危険性を見逃してしまうことがあることを再認識させられた。

小規模実験では、暴走挙動を可視化することにより、分解ガスが発生する温度領域、気泡の大きさや、低沸溶媒が沸騰を開始する温度、更には気液二相流の発生状況などの様々な情報を収集することが出来た。実験だけでは発生した現象のみにとらわれ、複雑に絡み合う理論の一つ一つが見えないことが多く、また、シミュレーションだけでは理論のみにとらわれ、実際の現象とは全く異なることを推測してしまう可能性がある。本研究で実施した様に、実験とシミュレーションの双方から一つの現象をとらえることは、考えるべき材料（理論）と実際に起こっているゆるぎない事実（実験結果）という 2 つの確かなものがあるために、より深い考察に辿り着き、より広く適用範囲を広げられることの可能性を想起することが出来ると改めて考えさせられた。

第4章 毒性物質漏洩時の緊急避難支援システムの構築

化学プラントにおいて、爆発、火災および毒性物質のリスクを事前に見積もり、リスク低減化に向けた取り組みをすることは非常に重要であり、企業が製造活動を行う上での責務である。化学プラントで異常事象が発生し、未然防止対策に失敗した際には、事後対策にて周囲への影響を局限化する取り組みが重要であり、第4章で取り上げる緊急避難対策においても非常に重要な役割を担っていると考えられる。特に毒性物質の拡散においては、各企業の敷地境界を大きく超える影響が推算される場合は少なくないため、リスク管理において想定しなければならない影響度は、工場内の設備や従業員だけではなく、工場外の近隣企業ならびに近隣住民も主たる対象となる。従って、第3章で取り上げた事後対策の1つである安全弁から管理を実施すべきリスク対象がより大きくなり、企業単位で検討および対応を講じるのではなく、コンビナートや国として、具体的な手順の取り決めやそれに必要な技術構築を行い、更に有事の際の情報提供、避難指示等を行うことが必要であると考えられる。

4.1 国内外における緊急避難時対応の状況^{173)~225)}

化学プラントにおいては、以前より、化学プラントで漏洩や爆発が発生した際の周囲への被害を予測するために影響度解析が実施されており、米国では環境保護庁（EPA）が、また英国では安全衛生庁がガイドラインを出しており、日本国内においても消防庁が発行しているガイドラインに記載されている方法などがある。これらの影響度算出のためのガイドラインを使用し、化学プラント内の危険性のポテンシャルを解析することが良くなされているが、一方でこれらの解析結果が緊急時対応に結び付けられている事例はあまり目にしない。米国では、EPAにより大規模貯蔵施設からの漏洩を想定した解析をRMPで実施することを規定しているが、事前に立地検討にも使用されるため、住宅街や公共施設に影響が及ぶ様な貯蔵施設の立地選定をしていない可能性がある。また、欧州においては、工業地帯と住宅地の距離が近いために定量的なリスク評価を行い、リスク低減が為されているという背景があると考えられ、また、セベソ指令にも敷地外の緊急時対応についても具体的に行動計画を策定する様に記載があるが、こちらも情報としてはあまり目にすることが無い。

国内では、消防庁の石油コンビナートの防災指針に、避難勧告・指示発令の判断基準、避難対象区域、ならびに避難の実施方法という項目で記載があるが、具体的な情報が不足しており、各自治体や企業で取り決める必要があると考えられる。緊急時対応を要すると考えられる事態は、爆発、火災、毒性ガスの拡散が発生する場合である。爆発については、事象が発生した際には避難する時間がないため、事前に爆風圧の影響度を推算し、防護壁等により被害を局限化する対策を講じる。一方で、火災および毒性ガス拡散については、緊急避難、消火活動や毒性物質の除害活動などの対応が可能であり、周囲への影響の推算および避難範囲について迅速に把握し、行動に移すことで、被害を最小化することが可能である。本研究では、毒性ガスの拡散を想定した緊急避難対策に関する検討内容について記載する。

毒性物質が漏洩して毒性ガスが周囲へ拡散する様な事故が発生した場合には、まずガス検で漏洩を検知し、漏洩速度を見積もり、毒性ガスの拡散範囲を推算し、避難範囲を決定する

というステップを迅速に進め、避難行動へ繋げる必要がある。しかしながら、各ステップを適切に遂行するためには、一般的に表 4-1 に示すような課題が残されていると考えられ、課題解決に向けた検討が必要な状況である。

表 4-1 緊急避難における手順と課題の抽出

ステップ	項目	現状の課題	改善検討
1	漏洩発生の検知	網羅的な検知が必要	ガス検の最適設置
2	漏洩速度の推算	実際の口径、漏洩速度は測定不可	画像解析による漏洩速度の推算
3	拡散濃度の推算	入力条件が多く、有識者が必要	操作が容易なモデルの作成
4	避難範囲の決定	取り決めが為されていないことが多い	毒性閾値、避難範囲等の明確化

1 番目のステップでは、毒性物質が漏洩したことを、いち早く検知することが必要であり、また抜けがなく網羅的に検知することが重要である。そのために、製造プラント内および工場敷地付近にガス検を設置することが必要であるが、適切な設置位置および高さに配置するためには、事前に漏洩計算のケーススタディーを実施し、検知可能な場所を特定し、設置場所の最適化を行う必要が有る。

2 番目のステップとして、毒性物質の漏洩速度または漏洩量を見積ることが必要であり、拡散計算を行う上で精度に大きく依存する重要なパラメータである。一般的な拡散シミュレーションでは、漏洩口径を与えて計算することが多いが、実際の漏洩時には漏洩口径は測定が困難であるため、漏洩速度を適切に見積もる方法が必要である。

3 番目のステップでは、見積もった漏洩速度を使用して、毒性ガスが拡散する範囲を予測するステップである。毒性ガスの拡散計算については様々な解析ソフトがあるが、有事に適切な結果を得ることが難しかったり、使用可能な人員に限られる場合には不在時には対応出来ない等の可能性が有ったりするため、誰でも容易に使用が可能で、同様の結果を得ることができる様な解析モデルの作成が有効であると考えられる。そのためには、風向、風速および大気安定度の情報の入手・設定方法を容易にすることが必要であり、また短時間で計算結果を得られることも重要である。

4 番目のステップとして、避難範囲を決定する必要がある。避難範囲を決定する上では、どの程度の濃度の毒性ガスが拡散してきた場合にどの範囲の人たちを避難させるかというガス濃度の閾値および避難エリアを予め決めておくことが必要である。

本研究では、3 番目および 4 番目のステップに関する研究を行い、毒性ガスの拡散範囲を推算し、避難が必要な範囲を同定出来る様なシステムを開発するための検討を行った。

4.2 緊急避難支援システム構築のコンセプト

化学プラントにおいて、毒性物質の漏洩を想定した緊急避難対策を有事に備えて整備しておくことは、被害を低減するために非常に重要である。緊急避難を適切に実行するためには、漏洩の状況および大気条件に応じた拡散範囲の予測手法またはその結果の運用方法を具体的且つ包括的に検討し、準備しておくことが必要である。本研究では、迅速かつ円滑な緊急避難の実行を実現するため、誰でも容易に使用が可能で、同様の結果を得ることができるような拡散範囲予測モデルを作成した。拡散範囲予測モデルは、容易に操作できるように風速や大気安定度を自動設定するようにモデルを作りこみ、インプットパラメータを漏洩速度のみとした。また、3時間後までの大気条件を予測して拡散範囲を事前に推算することにより、大気条件の経時変化に伴う避難範囲の変化へ柔軟に対応し、円滑な緊急避難を可能とするための機能をモデルに追加した。最後に、予測した拡散範囲の結果を使用し、避難行動へ繋げるために、風のゆらぎ角度を統計的に解析して避難範囲を設定し、避難指示を出すエリアを特定するまでの一連の緊急避難対策の整備を実施した。

本検討では、後者に示した、有事にその場で解析する方法で対応するための検討を実施した。拡散範囲の解析は、図 4-1 の様なフローで実施する。



図 4-1 拡散計算から避難範囲決定までの一連のフロー図

実際に漏洩が発生した場合には、その状況に応じた風向、風速、大気安定度、漏洩速度といったパラメータを設定する必要があるが、それらの情報を迅速に収集することが必要である。また、それらの情報を適切に使用し、解析を行うためには、日常から教育・訓練された人員を複数人常駐させる必要があるが、例えば夜間に漏洩が発生した場合などは、特に対応が困難となることが考えられる。従って、必要な条件としては、専門知識がない人であっても、誰が使用しても同じ結果を迅速に得ることが出来るシステムを構築することが重要であると考えた。具体的には、表 4-2 の様な要件を満たす必要があると考え、要件を満足出来るような拡散計算モデルを構築した。

表 4-2 拡散計算モデルに必要な要件と対応方法

必要な要件	対応方法
入力パラメータが少なく、人による差が出ない	パラメータは漏洩速度のみでそれ以外は自動取得
図で分かりやすくアウトプットを表示	地図の上に拡散範囲および避難範囲を明示
短時間で結果が出る必要がある	計算に要する時間および計算精度を考え、計算量・方法を検討
誰もが使い慣れたインターフェースであること	エクセルを使用

4.3 緊急避難支援システムの概要

構築した緊急避難支援システムの入力および出力画面の例を図 4-2 に示す。各項目の詳細な計算の内容については 4.3.1 章以降で説明し、ここではシステムの概要を説明する。また、本システムはエクセル VBA を使用しており、VBA コードについては付録 3 に示した。

本システムでは、予め、工場の敷地内および敷地外の 2 つの地図をエクセルに貼り付け、漏洩が想定される機器および場所を指定の箇所を登録しておくことで、有事には漏洩が発生している機器を黄色セルのプルダウンメニューの中から選択することで、地図上で漏洩源の座標位置を設定することが可能である。また、人による計算結果の差を排除するために、入力するパラメータとしては、赤色セルの漏洩速度のみとした。また、青色セルは、物質、穴径、風向、風速、および大気安定度が表示される確認用のセルであり、操作は不要である。物質については、予め黄色のプルダウンメニューの機器を登録する個所で物質も一緒に登録しておくため、自動的に呼び出されて表示される。漏洩時の穴径については、有事の際には実測することは難しいため、ここでは赤色セルで入力した漏洩速度や噴出圧力に対して、どの程度の穴径と推測されるかを参考値として表示させるようにした。風向、風速については自動的にデータを収集してインプットされ、また大気安定度についても自動的に決定されるように設定した。黄色セルと赤色セルを設定した後は、図 4-2 の左側の 3 つのボタンのいずれかを押すのみで、図 4-2 の右側の図の様な拡散計算、避難範囲および隔離範囲の結果が地図上に表示される。ここで、3 つのボタンとは、エクセル VBA で作成したコードを起動させるボタンであり、①現在の避難範囲をオフライン計算で表示させるもの、②現在の避難範囲をオンライン計算で表示させるもの、および③3 時間後までの避難距離をオンラインで計算するものという 3 つのボタンがある。①については、工場内のインターネット等の電波が使用できない様な異常事態でも解析出来る様に、風向、風速および昼夜の情報を追加で入力することにより、保守的な解析結果を得ることが出来るモードであり、計算結果を得るまでの時間は 1 秒程度である。②については、工場内のインターネット等の電波が使用可能な時に、オンラインで気象情報を自動的に収集して計算をするモードであり、計算結果を得るまでの時間は 10 秒程度である。③については、オンラインで未来の避難距離の推測が可能なモードであり、計算結果を得るまでに 5 分程度を要する。そのため、運用方法としては、まずは①または②で現在の避難範囲を予測した後に、③の 3 時間後までの避難距離を参考情報として計算を行う。

また、図 4-2 中の結果表示という表には、表示させる濃度閾値が記されており、図 4-2 では例として PAC という毒性閾値を使用しているが、赤色セルは自由に数値を入れることが可能であるため、例えば許容濃度や臭気濃度などの濃度についても任意に設定し、解析結果を得ることも可能である。これらの入力条件および出力結果といった情報を同じ画面上で操作・確認することで、容易に使用することが可能である。

↓色が付いたセルの説明	ネットワーク	オンライン		結果の図を消去
プルダウンから選択	漏洩形態	液体		
数値を入力	漏洩プラント	Aプラント		
自動で算出されるセル	漏洩箇所	V-101		
現在の 拡散範囲および 避難範囲の表示 (オンライン用)	漏洩物質	毒性物質		
↑数十秒で計算	漏洩速度 (kg/min)	10		
現在の 拡散範囲および 避難範囲の表示 (オフライン用)	漏洩口径 (mm) (漏洩速度から逆算)	3.0		
↑数秒で計算	風向	北	北	↓ オンライン時はここは使用しない
3時間後までの 避難距離の計算 (オンライン用)	風速 (m/sec)	1.5	1.5	↓ オンライン時はここは使用しない ← 風速 1m/sec以上(米区) ↓ オンライン時はここは使用しない
↑計算に5~10分要する	大気安定度	F	夜	
計算結果				
拡散濃度の色	濃度	到達距離		
赤(隔離範囲)	500 ppm	100 m		
緑(避難範囲)	100 ppm	250 m		
黄色	10 ppm	800 m		

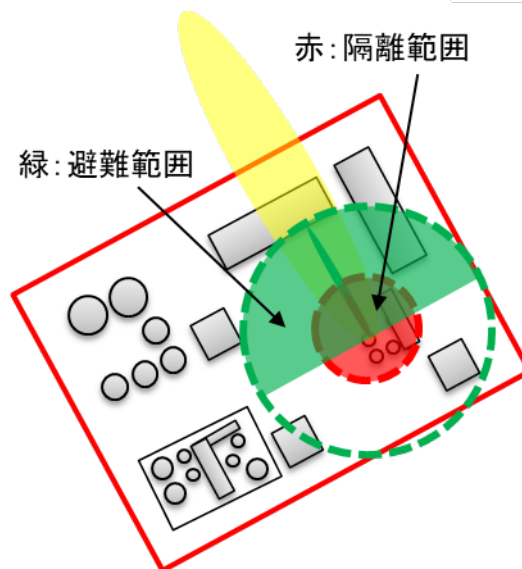
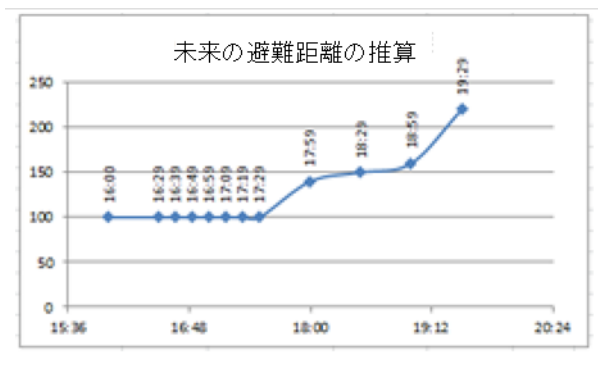


図 4-2 緊急避難支援システムにおける入力および出力画面

4.3.1 計算に必要な情報の収集

拡散モデルは世界で広く用いられている Pasquill-Gifford の大気拡散モデルを使用した (Eq.4-1~4-3)。このモデルでは、拡散計算の入力条件として、風速、大気安定度および漏洩速度を入力する必要がある。

$$C = \frac{Q}{2\pi\sigma_y\sigma_z u} F(y)F(z) \quad (\text{式 4-1})$$

$$F(y) = \exp\left(\frac{-y^2}{2\sigma_y^2}\right) \quad (\text{式 4-2})$$

$$F(z) = \exp\left[\left\{-\frac{(H_e - z)^2}{2\sigma_z^2}\right\} + \left\{-\frac{(H_e + z)^2}{2\sigma_z^2}\right\}\right] \quad (\text{式 4-3})$$

風速は測定された現在の情報を使用すれば良いが、大気安定度は何を使用すれば良いかは判断が難しく、またどの大気安定度を使用するかにより拡散濃度は大きく異なる結果を得るため、表 4-3 に示す日本の経済産業省の報告書に記載されている風速と日射量の関係から大気安定度を決定する方法を使用した。風速および日射量については、図 4-3 の様に気象庁のホームページから各地点での情報を得ることが可能であるため、エクセルでマクロを組み、ボタンを押すことで上記の情報を自動的に収集する様にした。但し、気象庁のデータには日射量の値は出ていないため、式 4-4 のように全天日射量 (TASR : Total amount of solar radiation) から単位時間当たりの日射量の平均値を計算し、単位換算したものを使用した。また、漏洩の発生場所や漏洩物質も指定する必要があるが、予めプラントやタンク等の位置情報、機器名称およびその機器内に保有している漏洩物質の種類を別シートにて設定しておき、解析時はプルダウンメニューからプラントの機器名称を選択することで、自動的に漏洩の発生場所と漏洩物質が入力される仕組みとした。従って、本モデルでは、漏洩の発生場所を選択し、漏洩速度を入力し、マクロボタンを押すことにより、拡散範囲と避難範囲を自動的に図示することが可能である。

$$Q_{rad} = TASR \times 1000/3600/0.01 \quad (\text{式 4-4})$$

表 4-3 経産省の大気安定度判定表

地上風速 (m/s)	日中				夜間
	日射量 (単位: 0.01kW/m ²)				日射量=0
	60<	30-59	15-29	1-14	
<2.0	A	A-B	B	D	F
2.0-2.9	A-B	B	C	D	E
3.0-3.9	B	B-C	C	D	D
4.0-5.9	C	C-D	D	D	D
6.0<	C	D	D	D	D

時	気圧(hPa)		降水量 (mm)	気温 (°C)	露点 温度 (°C)	蒸気圧 (hPa)	湿度 (%)	風向・風速(m/s)		日照 時間 (h)	全天 日射量 (MJ/m ²)
	現地	海面						風速	風向		
7	1015.8	1019.2	--	13.1	3.2	7.7	51	6.1	北	0.3	0.52
8	1016.6	1020.0	--	13.9	1.5	6.8	43	7.7	北	1.0	1.56
9	1017.0	1020.4	--	14.5	1.4	6.8	41	8.0	北	1.0	2.29
10	1017.4	1020.8	--	15.4	1.2	6.6	38	6.1	北北東	1.0	2.85
11	1017.5	1020.9	--	15.3	1.8	7.0	40	7.0	北北東	1.0	3.22
12	1017.3	1020.7	--	15.3	1.4	6.8	39	7.1	北北東	1.0	3.38
13	1017.3	1020.7	--	15.1	1.6	6.9	40	6.6	北北東	1.0	3.28
14	1017.1	1020.5	--	15.3	3.5	7.8	45	6.3	北東	1.0	2.94
15	1017.3	1020.7	--	15.4	3.2	7.7	44	6.1	東北東	1.0	2.30
16	1018.0	1021.4	--	15.4	3.5	7.9	45	6.0	東北東	1.0	1.69
17	1018.7	1022.1	--	14.7	2.9	7.5	45	5.8	東北東	1.0	0.95
18	1019.6	1023.0	--	13.7	4.3	8.3	53	7.2	東北東	0.5	0.27

図 4-3 気象庁のホームページからのデータ収集

4.3.2 拡散計算

拡散計算は Pasquill-Gifford モデルに基づく受動拡散モデルを使用しており、漏洩量が多すぎると漏洩物質の比重の影響が顕著となり、受動拡散モデルでは解析が難しい領域となってしまう。本モデルでは、ピンホールやフランジからの漏洩により、タンクの防液堤の一部に溜まりこむ程度の漏洩を想定しており、漏洩速度として～10kg/min 程度までを想定している。一方で、漏洩した物質がタンクの防液堤全面に広がるような大量の漏洩については、周囲へ甚大な被害を及ぼす可能性があるため、米国の環境保護庁が提唱するワーストケース等に基づく解析を事前に実施しておき、避難範囲およびルートを別途、決めておくことが必要である。

毒性物質の漏洩は、ガスおよび液体の漏洩を想定している。ガスの漏洩の場合は、直接 Pasquill-Gifford モデルによる拡散計算を行う。一方で、液体の漏洩の場合は、防液堤へ溜まりこんで気化したものが拡散することを想定し、式 4-5～4-6 を使用して計算を行う。

$$\frac{\bar{S}b - 0.45}{0.6774\phi_m^{1/2}} = \left[1 + \left(\frac{\phi_m}{12,500} \right)^{3/5} / \left[1 + \left(\frac{300,000}{\phi_m} \right)^{7/2} \right]^{2/5} \right]^{1/2} \quad (\text{式 4-5})$$

$$\phi_m = ReSc^{2/3} / \left[1 + \left(\frac{0.0468}{Sc} \right)^{2/3} \right]^{1/2} \quad (\text{式 4-6})$$

4.3.3 毒ガス濃度の閾値の設定および拡散範囲の表示²²⁶⁾

本モデルでは、毒性ガスの閾値として、米国エネルギー省が提唱している PAC (Protective Action Criteria) の 60 分間値を使用している。緊急避難用の閾値として、AEGL (Acute Exposure Guideline Level) や ERPG (Emergency Response and Planning Guidelines)、また IDLH (Immediately Dangerous to Life or Health) が使用されることが多いが、本検討では工場の敷地外への影響を主に考慮しており、主に従業員向けの閾値である IDLH よりも、子供や老人など感受性の高い人を対象とした AEGL や ERPG を纏めた PAC が最も適していると考えたためである。PAC には、PAC-1~PAC-3 まで、健康被害の重篤さにより分類されており、表 4-4 の様に定義されている。拡散範囲の表示はマクロボタンを押すことで、PAC-1~3 で設定した閾値が到達する範囲を図 4-4 の様に表示することが可能である。

表 4-4 緊急避難用の閾値として採用した PAC について

PAC レベル	人体への影響
PAC-1	mild, transient health effects 軽度で一時的な健康被害
PAC-2	irreversible or other serious health effects that could impair the ability to take protective action 緊急対応を講じる能力を損なう可能性のある不可逆的またはその他の深刻な健康被害
PAC-3	life threatening health effects 生命を脅かす健康被害

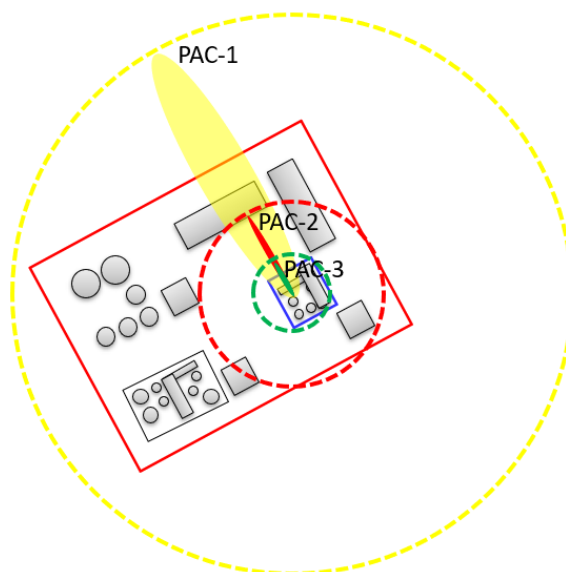


図 4-4 毒性ガス拡散計算結果の表示

4.3.4 避難範囲、隔離範囲の設定

毒性ガスの拡散範囲を解析した後に、周辺住民、近隣会社および自社の従業員の緊急避難や、プラントの緊急対応を実施する必要がある。避難範囲や緊急対応時の隔離範囲については、これまでも各機関で様々な形で検討および定義がなされており、本検討では以下の様に設定した。まず避難範囲については、PAC-2の閾値を使用し、風下方向180°の範囲として定義した。これは、図4-5に示すように、工場周辺の風向について、10分ごとの風向データを10年分収集し、60分間で最大何度の風向の変化があるかについて統計的に解析を行い、最大90°の風向の変化があったため、現在の風向から片側90°ずつ風向が変化する可能性があるとし、風下方向180°の範囲を避難範囲として定義を行った。この角度はデフォルト値として使用する角度であり、地域によっては90°以上の風向の変化がある可能性もあるため、各工場周辺において確認が必要であると考えられる。また、緊急対応時の隔離範囲については全方位として定義した。これは、広域への拡散が想定される避難範囲とは異なり、漏洩の発生場所の近傍には製造プラントや建屋などが多く存在することが想定され、その場合は、閉空間への溜まりこみや、風下方向が建屋で塞がれていたりする場合は、風上方向でも高濃度の毒性ガスが拡散する可能性があると考えたためである。ここで隔離範囲とは、ライフゼムの様な毒性ガスを直接吸気することを妨げる仕様の防護服を着用した者のみが緊急時対応を行うために、保護機能が継続する短時間のみ立ち入ることが出来る範囲である。

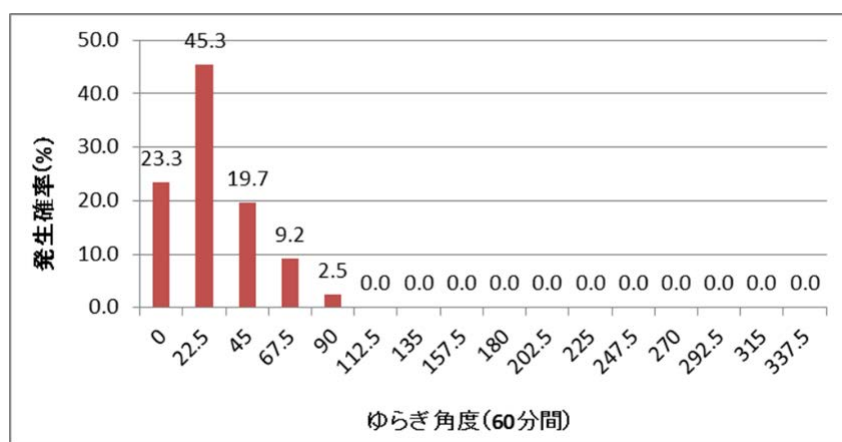


図 4-5 風向が変化する角度の統計的解析

4.4 未来の避難距離の推算

本検討では、現在以降の気象状況を予測し、避難距離を推算しておくことで、避難活動をより円滑に実行することが出来ると考え、未来の避難距離の予測機能を追加した。直近の1ヶ月間の風速および日照時間のデータから、現在の大気状況に近いデータ群をクラスター分析によりグルーピングし、各データ間の類似度をユークリッド距離で算出して重み付けを行い、グループ内のデータを合成することで、3時間後までの未来の大気状況を推測し、避難距離を推測するモデルを作成した。

4.4.1 異種パラメータの正規化

クラスター分析を行うにあたり、採用するパラメータの検討を行い、解析結果の精度から、最終的には風速と日照時間を採用することとした。風速と日照時間という異なる次元のパラメータを使用してクラスター分析を実施するために、データの前処理が必要である。風速と日照時間を同じ重みで取り扱うため、式4-7の様な最大値・最小値による正規化を行い、0~1までのデータセットを作成した。ここで、風速については、絶対値を使用するよりは風速の時間変化量を使用する方が、現在時刻以降の風速変化の予測に適していると考え、風速の時間微分値を使用して解析を行った。

$$x_{Norm} = \frac{x_{data} - x_{min}}{x_{max} - x_{min}} \quad (式 4-7)$$

クラスター分析に使用するデータは、図4-6に示すように、現在時刻の8時間前までのデータを使用した。これは、現在時刻以降の大気状態を予測するにあたり、直近のデータが重要であり、風速変化の周期が凡そ4時間程度という傾向があったため、2周期分の8時間を採用した。

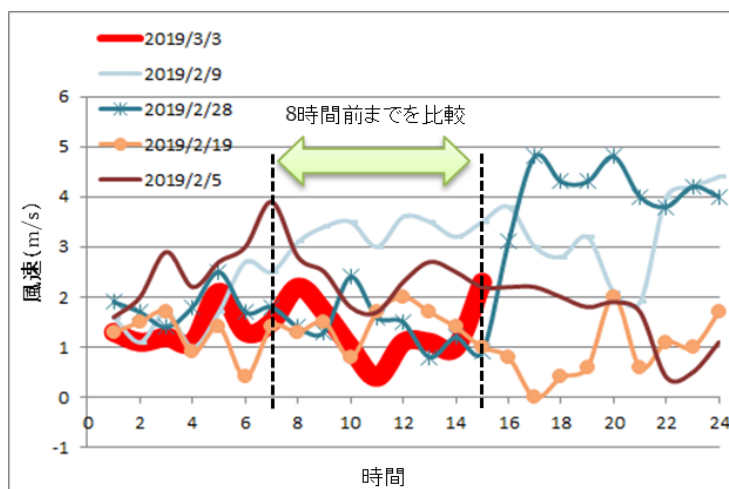


図 4-6 解析に使用する風速データの範囲について

4.4.2 クラスタ分析^{227), 228)}

未来の気象条件を予測するにあたり、現在の時刻に近い情報ほど重要性が高いため、時系列データにおける重みづけを行うことが有効である。類似度を比較するために、ユークリッド距離 d を式 4-8 の様に変形させて使用し、重みづけを行った。式中の A および B は、それぞれ現在の日付および 1 ヶ月前までのある日付におけるある時刻 t のデータを正規化した数値であり、ここでのデータとは風速の変化量 ws 、および日照時間 sd である。

$$d(A, B) = \left\{ \begin{array}{l} \sum_{n=0}^8 \frac{1}{t - (t - n) + 1} (A_{t-n}|ws - B_{t-n}|ws)^2 \\ + \sum_{n=0}^8 \frac{1}{t - (t - n) + 1} (A_{t-n}|sd - B_{t-n}|sd)^2 \end{array} \right\}^{1/2} \quad (式 4-8)$$

クラスタ分析は、ウォード法、最短距離法および重心法の 3 種類により実施した。推測した風速データを実測データと比較し、表 4-5 に示すように二乗平均平方根誤差

(RMSE : Root Mean Squared Error) で最も小さい値を得たウォード法を採用した。クラスタ分析の結果の例を図 4-7 に示す。一番上に現在の日付が示されており、類似度が高いクラスタ群が上から下へ並ぶ様にアウトプットさせ、相関性を確認した。

表 4-5 各種手法によるクラスタ分析結果の精度の比較

分析手法	RMSE
ウォード法	0.82
最短距離法	1.12
重心法	1.06

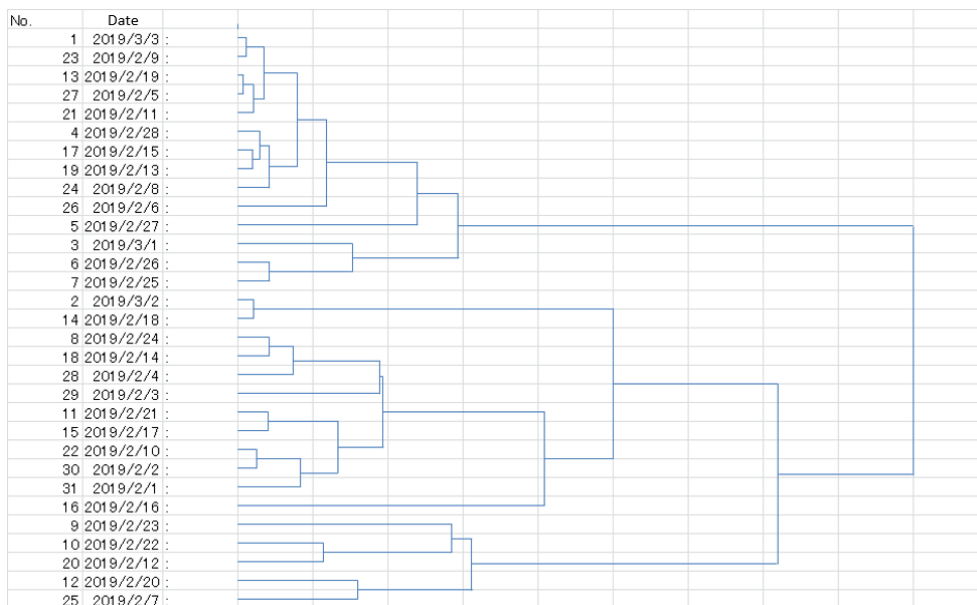


図 4-7 クラスタ分析による解析結果

4.4.3 緊急避難距離の推算

クラスター分析を実施した後は、現在の日付が所属するクラスター群を1番目のクラスター群とし、4番目までのクラスター群までのデータを使用して風速および日照時間の合成を行い、現在の気象状況との比較を行った。データを合成する際には、現在の気象状況に近いデータに重みづけをするために、ユークリッド距離の逆数を重みづけのパラメータとして使用した。風速の変化量の合成に使用した式を式4-9に示す。

$$ws(C)_t = \sum_{n=1}^m \left\{ \frac{d(A,B)_n \cdot ws_{n,t}}{\sum_{n=1}^m d(A,B)_n} \right\} \quad (\text{式 4-9})$$

式中のCはクラスター群の番号であり、本モデルではクラスター群として4番目までを使用しているため、 $1 \leq C \leq 4$ である。また、式中のmは1つ目のクラスター群から数えてC番目のクラスター群までに存在するデータ数(日数)である。風速データを合成した結果の例を図4-8に示す。クラスター群1~4までのデータを合成した結果、図4-8ではクラスター群1のみの合成結果が最も近い結果を得た。合成した結果と現在の風速データとの比較は、式4-10の類似度Dを使用した。式中のSは、クラスター群Cまでで合成した風速の変化量を正規化した数値であり、時間による重みづけをしたユークリッド距離として比較を実施した。ここでの比較は、あくまで風速の変化量を比較しており、風速の絶対値は考えられていないため、最も近いと判定されたクラスター群1のデータを現在の風速に一致するように補正し、未来の風速は現在の風速を起点とした変化量で推算を行った。

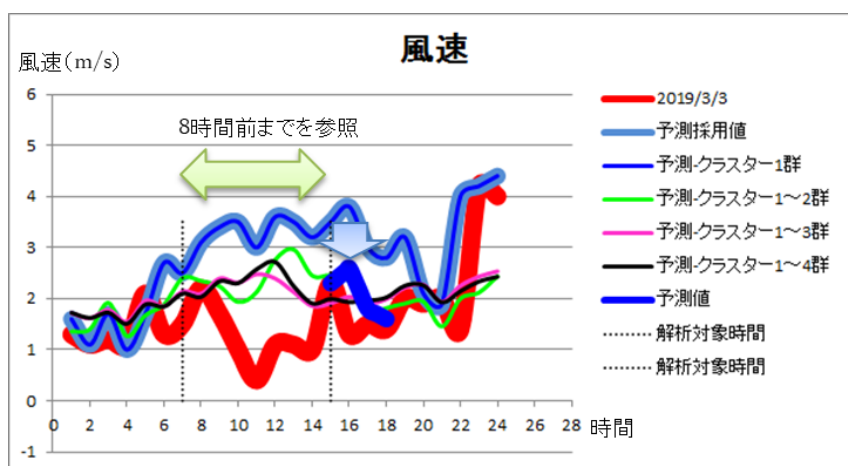


図 4-8 風速データの合成結果

$$D(A,S) = \left[\sum_{n=0}^8 \frac{1}{t - (t-n) + 1} \{A_{t-n} |ws - S_{t-n} |ws(C)\}^2 \right]^{1/2} \quad (\text{式 4-10})$$

また、大気安定度を決定するためには、日射量が必要であるが、これは式 4-4 の様に全天日射量から算出しており、さらには、全天日射量は日照時間と相関性があることから、本モデルでは未来の日照時間を推算している。図 4-9 に 1 日における全天日射量 (TASR) の推移を示す。図示したデータは、過去 1 ヶ月分の全天日射量および日照時間を自動収集したデータの中で、1 日の全天日射量が最大のもものと最小のもものを示している。全天日射量が最大のもものは、日の出から日の入りまで常に太陽が出ている状態であり、日中における時間ごとの日照時間は常に 1.0 時間である。一方、全天日射量が最小のもものは 1 日を通して常に太陽が出ていない状態であり、日照時間は常に 0.0 である。太陽が出ている場合と出ていないデータ間で各時間における全天日射量を日照時間の関数として線形でフィッティングし、推算した 3 時間後までの日照時間に対して、全天日射量を計算することで、日射量を推算した。以上の様にして、3 時間後までの避難距離を図 4-10 の様に推算し、避難距離の経時変化を事前に推算することを可能とした。

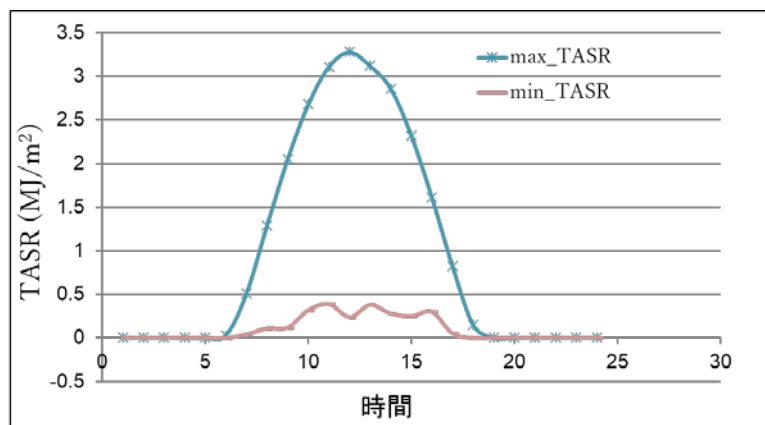


図 4-9 全天日射量が最大・最小となる日の比較

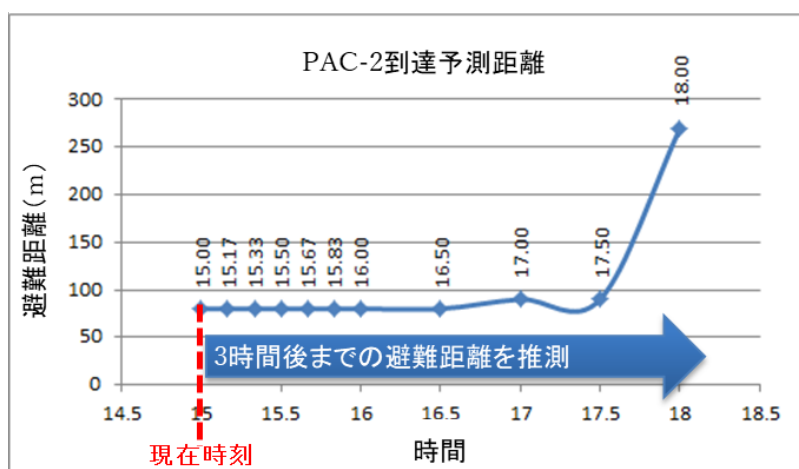


図 4-10 緊急避難距離の経時変化の推算結果

4.4.4 推算結果の妥当性検討^{229)~236)}

未来の避難距離を推算するには、3時間後までの風速および日照時間をクラスター分析により推測し、自動的に大気安定度を決定し、避難距離を推算するというステップを踏んでおり、各ステップにおける妥当性の確認を行った結果を以下に示す。

まず、風速の推算値を纏めた結果を図4-11に示す。横軸の数値は時間であり、3時間ごとの解析結果を連続してプロットしたものである。凡その傾向としては、実際の風速データと相応する結果を得ることが出来ている。推算データのパーティプロットを図4-12に示す。推算誤差は、平均誤差 (MAE) 0.63m/s、平均二乗誤差 (MSE) 0.67m/s、二乗平均平方根誤差 (RMSE) 0.82m/sであった。風速を推算する研究は、気象予測や風力発電などで研究がなされており、それら既往の研究と比較した結果、表4-6に示すように計算精度として同程度の結果が得られていることを確認した。緊急時には迅速に解析結果を出すことが必要であり、本研究は直近1ヶ月のみのデータを使用してクラスター分析を行うモデルであるが、迅速に高い精度で解析が可能である点で、本モデルを緊急避難へ適用することは有用であると考えられる。

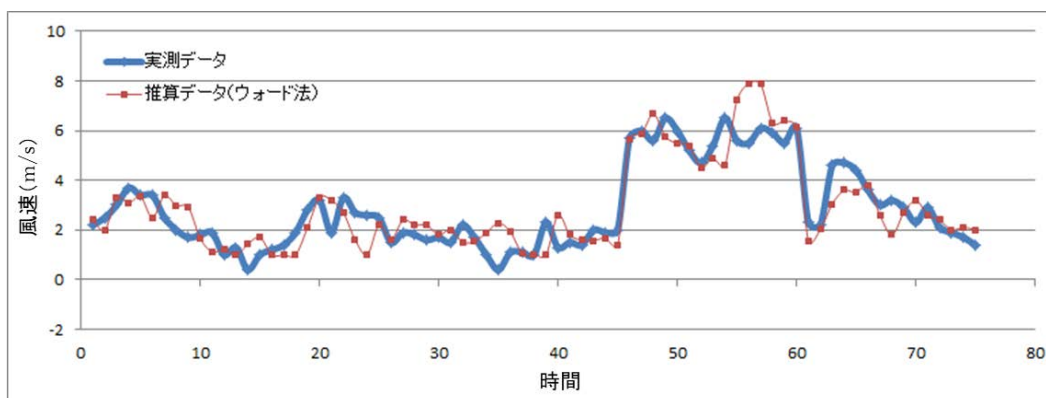


図 4-11 風速の推算結果

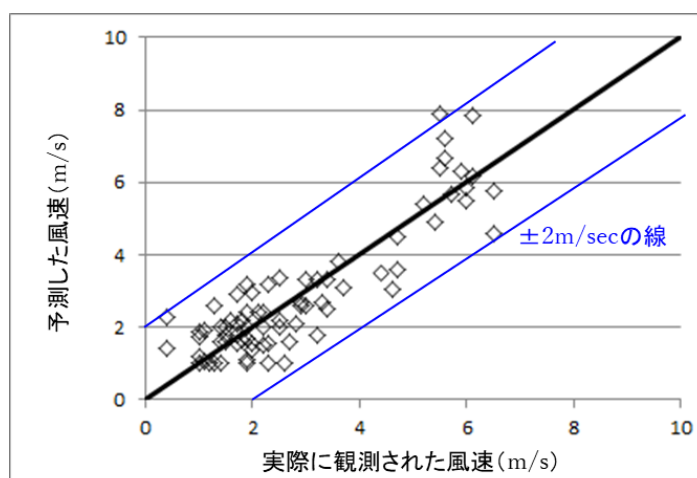


図 4-12 風速の推算精度

表 4-6 風速の推算に関する既往の研究との比較^{229)~236)}

著者	発表年	推算方法	推算する 未来の時間	解析精度 (m/s)
本検討	2019	Cluster analysis	3h	MAE:0.63 MSE:0.67 RMSE:0.82
Cadenas	2016	Nonlinear autoregressive exogenous model	1h	MAE:0.86 MSE:1.38
Chen	2013	Wavelet and Gaussian process	4h	MAE:0.72 RMSE:0.96
Hu	2015	Empirical wavelet transforms, partial autocorrelation function and GPR	4h	MAE:1.13 RMSE:1.22
Louka	2008	Kalman filtering to post process NWP	120h	MAE:1.75 RMSE:2.38
Torres	2005	ARMA	10h	MAE:0.9 RMSE:1.2
Wang	2017	Hybrid wavelet neural network optimised by genetic algorithm	6h	MAE:0.187 RMSE:0.235
Zhang	2016	Auto regressive and GPR	1h	MAE:0.79 RMSE:1.05

但し、図 4-12 の青線のように、誤差は最大で±2m/s 程度であり、風速が小さい時には相対的に誤差が大きくなり、避難距離の推算精度を悪化させる原因となることが考えられ、本研究のように緊急避難に用いる場合には、モデル精度による誤差を吟味することが重要である。また、本モデルでは、台風などの異常気象により強い風が吹く場合については、直近の 1 ヶ月のデータの中にそのような気象データは含まれていないことが想定され、推算値として小さい風速を得ることが予想されるが、強い風が吹く場合は毒性ガスの濃度は希釈される方向であるため、問題ないと考えられる。また、雨や雪の影響も考慮はされていないが、これらも毒性ガスを大気中から叩き落すことで拡散濃度としては低くなることが考えられるため、それらの点に関しては、緊急避難の範囲を決定する上では問題ないと考えられる。

大気安定度については、推算した風速および日照時間から自動的に決定されることとなる。図 4-13 に実測データに基づく大気安定度との比較を実施した結果を示す。大気安定度 A が最も不安定な大気状態であり、毒性ガスが拡散しやすいため避難距離は短くなる。逆に、大気安定度 F が最も安定な大気状態であり、毒性ガスは拡散し難く、遠方まで拡散することになり、必要な避難距離が長くなる。従って、図 4-13 に示した図における対角線より下側にあるプロットについては、避難距離を過小評価してしまう可能性が高いプロット群ということになる。しかし実際は、気象状況における大気安定度が A～E までの場合は、大気安定度を過小評価しても必要な避難距離としては大きな誤差には繋がらないが、図 4-13 に示す青枠の様に、実際の気象状況における大気安定度が F である場合に対して E と予測した場合には、大きな誤差となるため、この部分の精度が最も重要である。

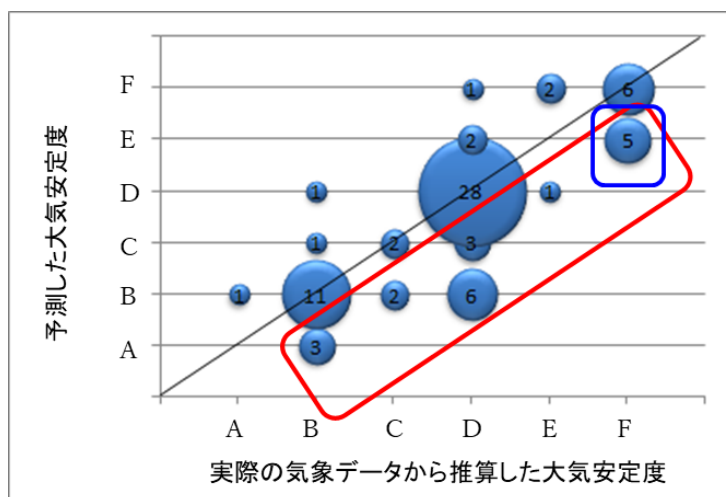


図 4-13 大気安定度の推算精度

避難距離の推算結果と実際に必要な避難距離との関係を図 4-14 に示す。横軸は解析した時間を連続して横軸にプロットしたものであり、赤枠で囲った部分が日の入りの時間帯に相当する。日の入り直前までは、太陽からの放射熱で地表面付近が暖められることにより、地表面付近に温度が高い空気が存在し、上空に冷たい空気が存在するという関係から高さ方向に大気循環が促され、大気安定度としては不安定になる。しかし、日の入り直後では、太陽からの放射熱がなくなり、地表面は放射冷却により温度が低下し、やがて上空より冷たくなることで大気が安定状態となるため、日の入り直後は避難距離が大きく延びることが考えられる。推算結果を見ると、日の入り直後の避難距離には大きな誤差があるものがある。これは実際の大気安定度が F である場合に対して、推算結果が E となっている場合や、大気安定度を F と推測出来ている場合でも、風速を実際より大きく推算した場合には、誤差が大きくなっている。図 4-15 に避難距離に関するパリティプロットを示す。黒線より下側が過小評価した結果であり、赤線は予測値よりも実際に必要な避難距離として倍の距離が必要となる線であり約 99% のプロットは赤線よりも下方には位置しない結果を得た。従って、推算結果を倍以上とした距離を避難距離として採用することが、現状のモデル精度に基づく運用方法である。

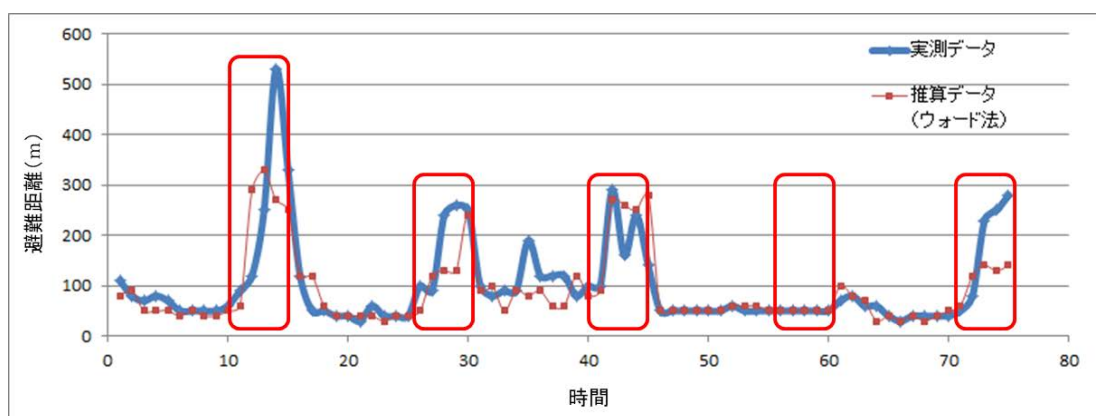


図 4-14 避難距離の推算結果と必要な距離との比較

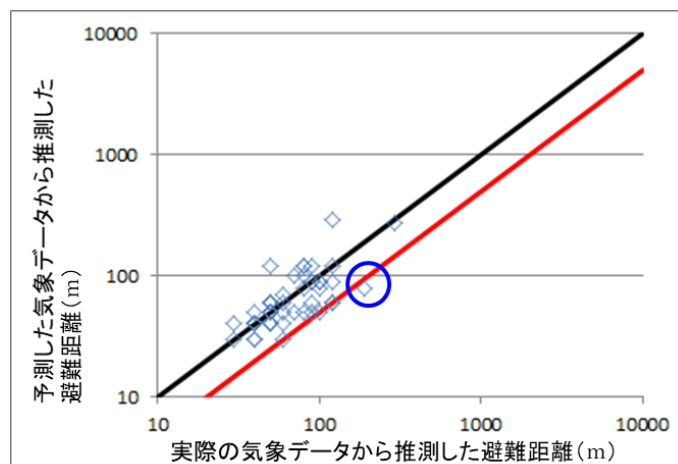


図 4-15 避難距離の推算精度

4.5 ケーススタディー

架空の化学工場を想定し、毒性物質が漏洩した際のケーススタディーを行った。毒性物質としては、化学工場で取り扱うことが多いアンモニアを想定した。アンモニアは急性毒性が強い化学物質であり、漏洩量によっては工場内外で影響を及ぼす可能性がある。アンモニアの PAC 値は以下の表 4-7 の通りである。本研究では、PAC-2 を避難範囲、PAC-3 を隔離範囲と定めており、アンモニアにおけるそれぞれの濃度閾値は、160ppm および 1100ppm である。

表 4-7 アンモニアの PAC 値

PAC レベル	濃度閾値	人体への影響
PAC-1	30ppm	mild, transient health effects 軽度で一時的な健康被害
PAC-2 (避難範囲)	160ppm	irreversible or other serious health effects that could impair the ability to take protective action 緊急対応を講じる能力を損なう可能性のある不可逆的 またはその他の深刻な健康被害
PAC-3 (隔離範囲)	1100ppm	life threatening health effects 生命を脅かす健康被害

また、本システムおよび他の拡散シミュレーションソフトでの拡散距離の計算結果を比較したものを図 4-16 に示す。アンモニアの漏洩速度としては、0.1kg/min～100kg/min を想定し、PAC-1～3 の濃度となる距離をプロットした。比較のために使用したシミュレーションソフトは、前述した ALOHA と TRACE であり、計算結果はいずれも一致する結果を得た。本システムでは、受動拡散モデルを使用しており、重質ガスモデルを併用している ALOHA や TRACE とは異なり、分子量が大きく比重が大きいガスについては、漏洩量が大きくなると適用が難しくなることを前述したが、アンモニアは分子量が小さく、比重が大きいいため、100kg/min という大きな漏洩量でも、他のシミュレーションソフトと同様の結果を得ている。

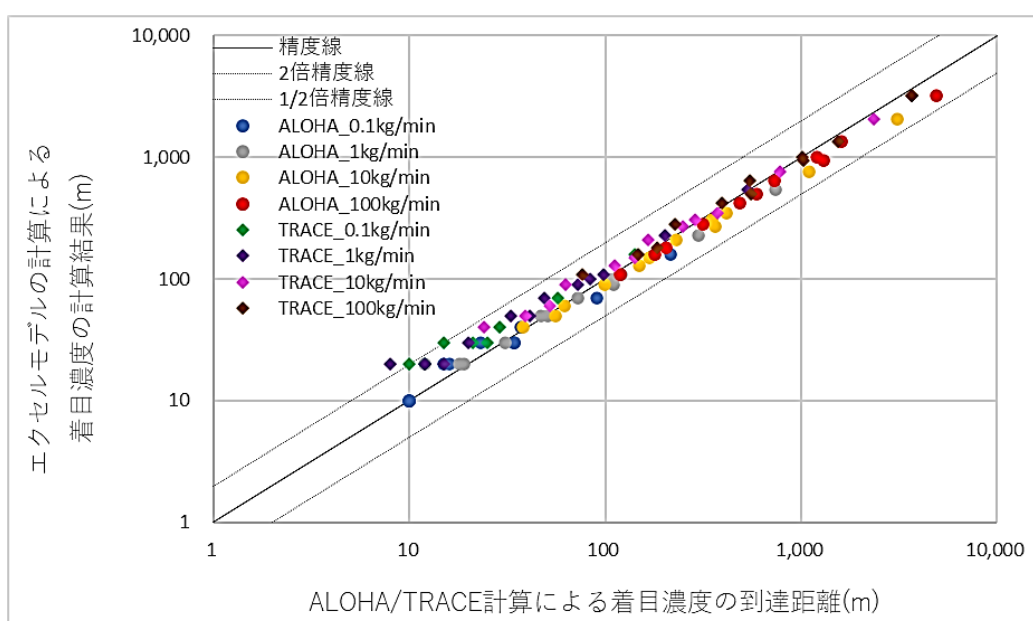


図 4-16 本システムと ALOHA および TRACE での拡散計算結果の比較

いま、工場内でアンモニアの漏洩が発生したことを想定し、オンラインモードで解析を行うと、気象庁のホームページから現在の風向、風速、日射量を取得し、PAC-1~3となる拡散範囲をそれぞれ表示し、更に避難範囲ならびに隔離範囲を図4-17の様に地図上に表示することが可能である。図4-17の地図は、架空の地図を使用したものであり、土地の地形や表示されている市街地や土地の名称、また建物や施設の名称においても全て架空のものである。現在時刻においては南西の風が吹いていることを想定しており、漏洩が発生した工場よりも北東に位置する場所が毒性物質の拡散の影響を大きく受ける範囲であるが、川を挟んだ対岸にまでは避難範囲（図中の緑の半円）が及んでいないため、避難指示を出す範囲は、自社工場内の従業員ならびに西側に位置している長田物流の部分となり、また川を渡る道路についても通行止めを行うなどの対策が必要であると考えられる。



図 4-17 アンモニアの拡散影響範囲、避難範囲および隔離範囲の表示

また、避難範囲については PAC-2 で規定しているが、アンモニアは非常に刺激臭の強い化学物質であり、臭気濃度の閾値は非常に低い。以下の表 4-8 に臭気濃度の閾値を記し、またそれぞれの濃度閾値が到達する距離を計算した結果を併せて示す。例えば、強い臭いを感じる濃度 5ppm が風下 180° に及ぶとする場合、拡散する範囲は図 4-18 の青線の半円で示す様に広域に及ぶ可能性があり、強い臭いを感じた住民の方々は不安を覚えることが考えられるため、不可逆な健康被害を及ぼす PAC-2 の濃度閾値 160ppm が到達する範囲を緊急避難させるだけでなく、化学物質によっては、臭気による影響も併せて考慮し、近隣住民への迅速な情報伝達等が必要となることが考えられる。更に、避難範囲について、風向が変化する角度を過去 10 年分に渡り統計的に解析し、風下方向 180° を避難範囲として設定しているが、この風下方向 180° という範囲は、あくまで 1 時間という時間での風向の変化を統計的に確認したものであるため、数時間に及び拡散が継続する場合には、風下方向 180° を先に緊急避難範囲として指示すると共に、風上方向についても、順次、優先度をつけて避難指示を出すという運用も必要ではないかと考えられる。

表 4-8 アンモニアの臭気濃度

濃度閾値 (ppm)	臭気を感じ方	到達距離の 計算結果 (m)
0.1	やっと感知できる臭い (検知閾値濃度)	>10000
0.6	何の臭かがわかる弱い臭い (認知閾値濃度)	4370
1	楽に感知できる臭い	3070
5	強い臭い	1090
40	強烈な臭い	330



図 4-18 アンモニアの臭気 (5ppm) の拡散範囲の表示

ここで、3時間後までの未来の避難距離について推算を行った。未来の避難距離については、補助的な役割を担う機能であるため、有事には、まずは十数秒程度で解析結果が得られる現在の避難範囲の推算を行い、近隣企業や行政へ避難範囲の情報提供を行った方が良いと考えられる。まずはその様な第一次の情報提供を行った後に、更に未来の避難距離の推算を行う。未来の避難距離の推算には、5～10分程度を要し、3時間後までの避難距離が現在の避難距離が長くなる場合は、3時間後までの最大到達距離を近隣企業や行政へ速やかに情報提供を行うことが良いと考えられる。今回のケーススタディーにおいて、3時間後までの避難距離は以下の図4-19の様に推算された。3時付近で到達距離は最大値を取り、避難範囲を拡大すべき結果を得ている。この最大値を避難距離とした場合の図を図4-20に示した。予測される最大距離は350m（黒色実線の半円）であるが、現在の本システムの未来の大気状態の推算精度を考慮すると、2倍の距離を採用した方が良いと考えたため、避難範囲は700m（黒色点線の半円）となる。但し、実際に避難指示を出す際には、その範囲を住民へ分かり易く伝えるために、住所の番地や区画ごとに情報提供を行うことが良いと考えられるため、避難範囲は700mの黒色点線の半円を含む区画すべての範囲（紫線で囲み、紫色で塗った範囲）を避難範囲として指示することが良いと考えられる。また、前述の臭気が及ぶ範囲や風上方向についても、優先順位を付けて避難準備を進める様に情報提供を行うことが良いと考えられる。

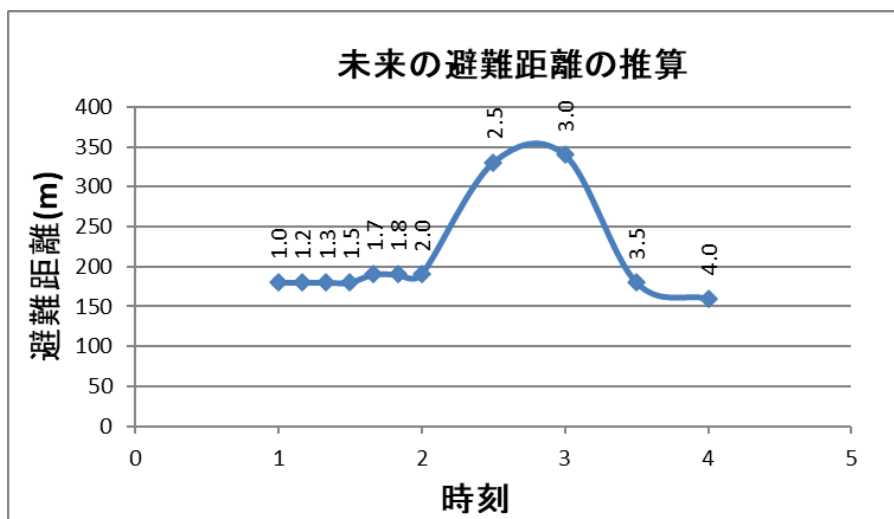


図4-19 3時間後までの避難距離の推算結果

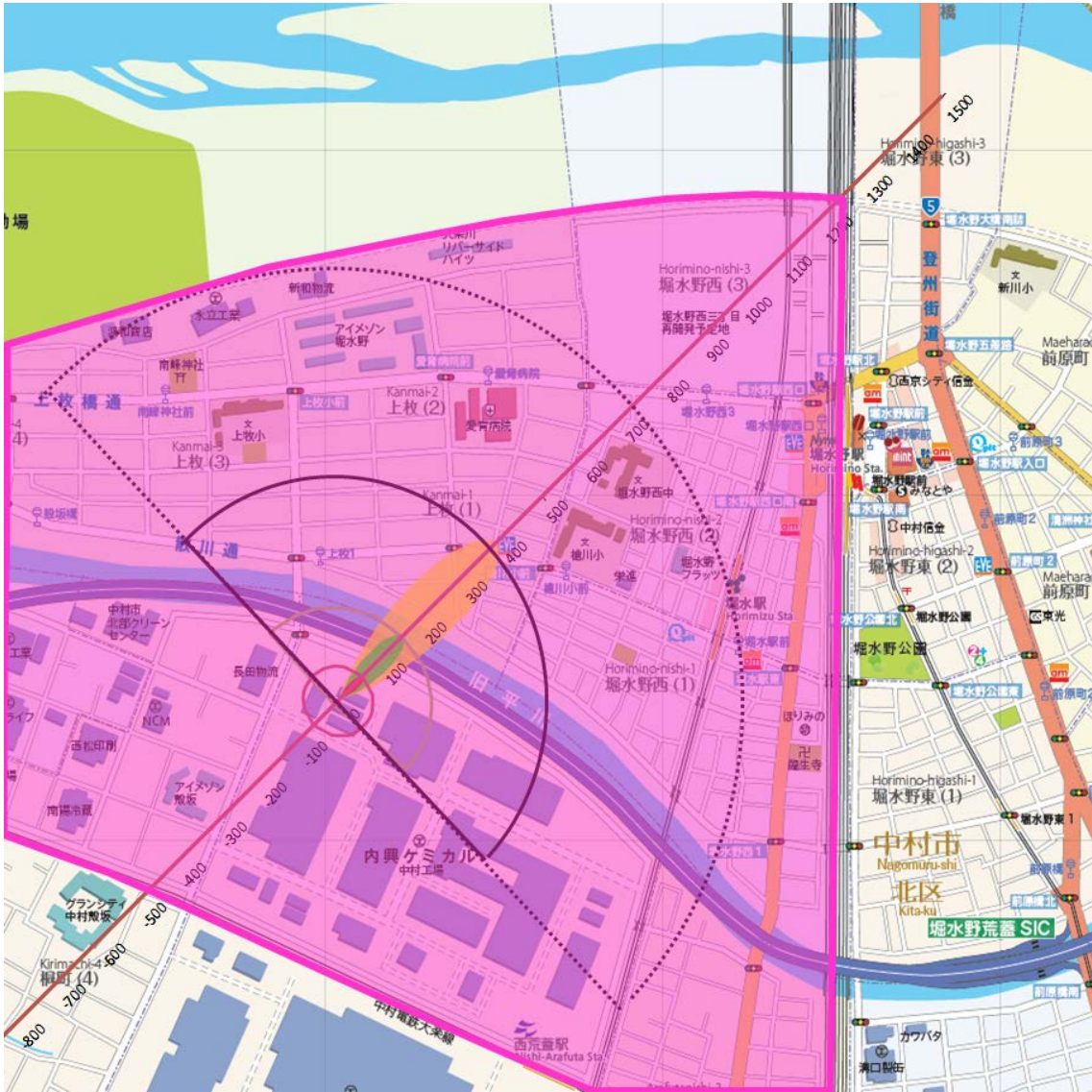


図 4-20 未来の避難範囲の予測結果および区画による避難指示範囲の例

4.6 まとめ

緊急避難を適切に実行するために、漏洩検知～避難範囲の決定までの一連の手順を4つの検討ステップに分け、本検討ではステップ3およびステップ4に当たる、拡散計算および避難範囲についての検討を行い、緊急避難支援システムを開発した。緊急避難支援システムは、誰でも迅速に同様の結果が得られることをコンセプトとして構築することを重視したため、誰もが使用しているエクセルにこだわり、本システムを構築した。エクセルを使用することで、操作方法を直感的に把握しやすく、パッケージソフトウェアの様なインストールが必要なく、また容量も小さく1つのファイルであるため、メールやBOXでのファイル受け渡しや、クラウドやインターネットサイトからのダウンロードでも受け渡しが可能であり、更に複数のパソコンやタブレットでも使用可能というメリットがある。特に、災害は夜間にも発生することが考えられ、当直の社員が有事の初動の判断に加わる必要があるため、誰でも使用可能なシステムとするために、ステップ3の拡散計算における入力パラメータは漏洩速度のみとし、それ以外はすべて気象庁のデータを自動取得できるように工夫した。この漏洩速度については、現場目視または監視カメラにより確認を行い、その情報が緊急対策本部へ入り次第、緊急避難支援システムによる解析が可能となる。この漏洩速度を把握するためには、工場内に設置された複数のガス検知器により漏洩場所を特定することが必要であるが、漏洩箇所によっては、その特定に時間を要することが考えられる。また漏洩速度については現状では外観でしか推測出来ず、この漏洩速度は凡そ比例関係で拡散濃度ならびに避難距離に寄与してくるため、これらステップ1および2については、実情を踏まえた検討が別途、必要であると認識している。

ステップ4の避難範囲における課題として、消防庁のガイドラインや各都道府県による石油コンビナート等の防災計画に係る災害想定においても、毒性濃度の閾値については、IDLHやERPGなどが使用されている状況であり、使用すべき基準が明記されていなかったため、本研究では、ERPGやAEGLなどが統一されたPACを使用して、避難範囲の閾値を決定した。また、避難範囲について、風向が変化する角度を過去10年分に渡り統計的に解析し、風下方向180°を避難範囲として設定した。但し、この風下方向180°という範囲は、あくまでこれまでの1時間という時間での風向の変化を統計的に確認したものであるため、数時間に及び拡散が継続する場合には、風下方向180°を先に緊急避難範囲として指示すると共に、風上方向についても、順次、優先度をつけて避難指示を出すという運用も必要ではないかと考えた。更に、緊急避難範囲は不可逆な健康被害を及ぼす濃度閾値が到達する距離を想定しているが、それ以外にも悪臭を感知した場合には、近隣住民が不安を感じたり、混乱を招いたりする可能性があるため、緊急避難と併せて適切な情報提供を行う必要があり、地元行政や近隣企業との事前の取り決めと連携が必要であると考えられる。

また、本研究のオリジナリティとして、漏洩が発生して、拡散および避難範囲を解析する時刻から3時間後までの気象状況を予測する機能を緊急避難支援システムに追加した。

直近の1ヶ月間の風速および日照時間のデータから、現在の大気状況に近いデータ群を利用して未来の大気条件を予測するためにクラスター分析を行った。各データ間の類似度は時系列データとして重みづけを行ったユークリッド距離で算出し、各グループ内のデータを合成し、現状の大気条件と比較することで、未来の大気条件推測用を使用するグループを選定し、選定したグループにおける現在時刻以降の大気条件を使用して、3時間後までの未来の大気状況を推測し、避難距離を推測する仕組みである。これは、大気条件の経時変化に伴う避難範囲の変化へ対応し、円滑な緊急避難を支援することが狙いである。避難距離の推算精度としては、最大誤差で倍程度であるため、運用としては、推算結果の2倍の距離を避難距離として採用する必要があると考えられる。有事には、本研究にて構築した技術を活用し、近隣企業へ情報提供を行うことによる迅速なプラント停止作業の遂行や、地元の行政機関へ情報提供を行うことによる迅速な近隣住民の避難活動へ繋げることが期待される。但し、有事のことを想定した訓練により、実際に提供が必要な連絡項目、発災からの対応スピードや、近隣住民を避難させるための連絡媒体や避難ルートなどについても事前に確認することや、訓練において抽出した課題について検討を行い、有事に備えることが重要である。これらの企業内外の実践的な取り組みに関しては、今後、本システムの導入・適用と併せて取り組まれることが望まれる。

第5章 総括

化学プラントの安全に関して管理すべき項目として、OSHAのPSM規則やセベソ指令の様に体系的に整理された管理項目があり、これらの項目についてリスク評価を適切に実施することで、大部分の項目は強化することが出来、大規模災害の抑制へ大きく貢献することが可能であると考えられる。そのリスク評価により抽出された危険源に対し、多重防護の考え方により、未然防止または事後対策において対策を講じることで、事故に至る可能性が低減されているという構図になっているが、事後対策については、今一度、それぞれの防護層の有効性について見直す必要がある。本研究では、事後対策の中でも重要性がより高いと考えられる安全弁設計技術と緊急避難対策を取り上げて、詳細な研究および改善のための技術構築を行った。

安全弁の設計については、最も危険性が高いと考えられる反応暴走を想定した設計が為されていなかったり、想定されていても不十分な前提条件で設計が為されていたりという状況が多く有る。これは反応暴走の挙動と安全弁の設計という2つの要素の定量化ならびに両者を結びつけることの難しさが原因であると考えられる。つまり、反応暴走の様に何が起こるか分からないことに対して前提条件を設定し、更に気液二相流の様な複雑な現象における吹出し流量を想定した解析を行う必要がある。それを可能な限り簡略化して解析を行おうとするものがISO指針であるが、その中身を十分に理解し、適切な数値を使用して解析を行うことは決して容易ではない。そのため、前提条件の想定がより容易である未然防止対策によって、反応暴走が発生する前にインターロックでプロセスを安全に停止するという方法で安全対策を実施していることが多いのが、化学プラントにおける現状である。しかしながら、インターロックだけで許容レベルにまでリスクを低減するためには非常に重厚な設備となり、安全弁による安全対策の方が費用対効果に優れるプロセスもあるため、安全性のみならず、経済的な面からも安全弁設計の技術向上は意義が有ると考えられる。但し、現状の技術では、ISO法により推算した必要口径は、実際に必要な口径より非常に大きく、実用的ではない結果を与える場合があることが分かっている。そのため、本研究では詳細シミュレーションおよび新たな実験手法による必要口径の推算技術の構築を行った。詳細シミュレーションでは、ISO法では表現出来ていなかった液面変動を考慮することで、より適切な必要口径の推算を可能とした。また、実際のプロセス機器には、排ガスラインの様な開放部がある場合が多く存在するため、機器の仕様を反映させた解析を実施し、必要口径の変化についてケーススタディーを実施した。本研究では、MEKPOという有機過酸化物の熱分解を異常事象として想定しており、低沸溶媒のトルエンが先に気化することで有機過酸化物が濃縮されるため、排ガスラインがあった方が、安全弁の必要口径は大きいものが必要であることがシミュレーションにより示された。また、濃縮した反応性物質が暴走する際には、安全弁の作動時間よりも短い時間で反応器内の圧力上昇が発生してしまうことから、安全

弁では対応できないケースがあることも知見として得ることが出来た。従って、安全弁の必要口径を設計する際に留意すべき項目は、気液二相流の発生有無だけではなく、プロセス仕様を反映させた系内の温度、圧力、組成が反応暴走中にどの様に経時変化するかを確認する必要があることが分かった。

また、シミュレーションの妥当性を検証するための吹出し実験を行い、詳細解析モデルにおける計算結果と同様な結果を得ることが出来、各ケーススタディーの妥当性を検証することが出来た。更に、暴走挙動を可視化することにより、分解ガスが発生する温度領域、気泡の大きさや、低沸溶媒が沸騰を開始する温度、更には気液二相流の発生状況などの様々な情報を収集することが出来た。実験だけでは発生した現象のみにとらわれ、複雑に絡み合う理論の一つ一つが見えないことが多く、また一方で、シミュレーションだけでは理論のみにとらわれ、実際の現象とは異なる推測をしてしまう可能性があるが、本研究では実験とシミュレーションの双方から一つの現象を捉え、より深い考察を実施し、解析および実験結果の妥当性の検証へと繋げた。また本研究における安全弁の推算結果は、ISO 法よりも小さく、現実的な結果であることから、実用的な口径推算技術として実機の設計へ活用されることが期待される。

緊急避難対策については、多くの企業では緊急対応を行うための体制は構築されているが、影響範囲の推算、避難基準となる毒性物質の閾値、また緊急避難を指示する範囲に関する具体的な情報、技術、実施方法が設定されていないことが多いため、有事には適切な緊急避難が難しいという課題があり、取り組んだ検討項目である。こちらも安全弁設計と同様に、事後対策に分類される安全防護層の 1 つであり、発生する事象が予測できないという不確定性を伴う。したがって、本研究では、漏洩速度、漏洩場所、気象条件といった予測できない項目に対し、有事の状況を実際にインプットし、迅速に答えを返すという仕組みにより、その不確定性を克服できるような緊急避難支援システムを構築することを目指した。また、有事に工場に居合わせて本システムを操作する人員にも不確定性があり、影響度解析に対する知識レベルや事前教育の要否などを考慮し、誰でも馴染みのあるエクセルで操作方法を必要最小限とする工夫を行った。これは、より広く技術を普及させるためには、誰もが取り組みやすいレベルにまで簡略化することが必要であると考えて行ったものであり、解析シートの中で該当するものだけを記載していけば答えに辿り着くことが出来るという米国の RMP や LOPA といった手法からインスピレーションを得たものである。また、解析時刻から 3 時間後までの避難距離を予測する機能については、機械学習による異常検知やリアルタイムリスクアセスメントからインスピレーションを得たものである。気象状況は時々刻々と変化する可能性があるため、この予測機能をオプションとして使用することで、より円滑な避難行動の実行を可能とすることが期待される。

以上の様に、本研究では、安全弁設計技術と緊急避難対策という 2 つの事後対策に関する詳細な検討を行い、それぞれにおいて既存の技術を更に高度化させた技術構築を行い、化学プラントの安全性の向上を目指した。両研究共に、社会実装を見据えたケースワークとし

て取り組み、その有効性について確認することが出来た。本研究成果を用いて安全対策の検討へ役立てられることを期待するが、同時に、実際のプラントへ適用する際には、本研究の知見がそのまま活かさないケースに該当する可能性も有るため、その点に留意しながら適用検討を行う必要があると考えられる。

最後に、今後の社会の発展や目指す方向性により、化学産業界においては、管理すべき新しいリスクが多く創出される可能性がある。具体的には、現時点においても、この2年間のコロナ禍における働き方の変革が職場内でのコミュニケーションの在り方を変化させていると感じており、製造現場において、もしコミュニケーションによるセーフネット等の安全機能の1つとして働いていたものが喪失してしまった場合は、現場のレジリエンスを低下させてしまうことを危惧している。また、雇用の多様性に関しても、これまでは単一民族としての日本人の阿吽の呼吸や暗黙知により保たれていた部分も少なからずあった現場の安全において、海外の人材が配置される場合には、考え方や感じ方の多様化により安全性が向上する側面があるかもしれないが、同時に文化・風土の違いによるコミュニケーションのミスマッチなどがある可能性も挙げられている。更に、AI・IoTの発展に伴う化学プラントへの導入・普及に伴い、これまで想定していなかったシナリオでの異常事象の発現といったことも想像される。更に今後は、2050年のカーボンニュートラル社会へ向けた新しい技術革新において、安全面での課題がたくさん掲げられている。例えば、水素化社会においては、市街地においてより多数の人が水素を取り扱う際の危険性や、人工光合成や再エネ原料化についても、高反応性物質をハンドリングすることによるリスクの増大、またバイオマスやケミカルリサイクル技術においては原料ロットが大きく振れることによるプロセスの不安定化などのリスクも考えられる。これらのリスクを適切に管理可能な安全技術を構築し、社会に許容可能な形で実装していくことが必要であり、今後はこれらの安全技術が企業の競争力の1つになることが考えられるが、一方で、安全を管理するための技術の考え方としては、これまでの事前対策ならびに事後対策という考え方が同様に適用可能であると考えられる。但し、事故事例がまだない様な新しいケースに対して、異常事象を想定して事前対策を行う場合には、想定外のケースが発生してしまうことが考えられるため、その部分において事後対策を強化しておくことが重要であると考えられる。その様な観点からも、本研究で取り組んだ個別の安全技術を拡張・発展させていくことで、未だ見ぬ将来のリスクに対しても立ち向かうことの出来る安全技術の構築の足掛かりとなれば幸いである。

謝辞

本論文の執筆にあたり、多くの方々にご支援頂きました。心より感謝申し上げます。

指導教員であります三宅淳巳教授には、本研究の着想、取り進め、また海外論文投稿、ならびに博士論文執筆に至るまでご指導を頂き、感謝の意を表します。

大矢勝教授、野口和彦教授、澁谷忠弘教授、伊里友一朗准教授には、本研究の審査にあたり、適切なお助言、ご指導を賜りましたことに深く感謝申し上げます。

越光男 東京大学名誉教授、半井豊明 安全工学研究所研究員、竹花立美 客員教授、金東俊 客員准教授、中山穰助教、塩田謙人助教、三宅・伊里研究室の学生諸氏には、ゼミにおける適切なお助言、ご指導、また、論文執筆におけるご指導を頂きまして、誠にありがとうございました。

本研究に関しましては、元住友化学・菊池武史氏には安全弁のご指導を、アスペンテックジャパン・吉田正裕氏にはシミュレーションモデルのご指導を、更にボローニャ大学・サルザーノ教授には緊急避難モデルのご指導を賜りましたこと、御礼申し上げます。

本研究は、三菱ケミカル・環境安全本部から依頼されました基盤検討としての位置づけで研究をスタートし、これまで研究を取り行わせて頂きました、中川昌樹 セクションリーダーに感謝申し上げます。

3年間の大学への通学を容認頂きました三菱ケミカル・生産技術部・佐藤晴基 元部長、杉原昌樹 部長、榊一任 セクションリーダー、国頭庸一 元安全工学センター長、中田浩章 安全工学技術開発室長、角野元彦 セクションリーダーに感謝申し上げます。

本研究の実験に関しましては、三菱ケミカル・安全工学技術開発室のメンバーから、様々な知見ならびにご助言を頂きながら、共に取り進めて参りました。心より御礼申し上げます。

最後に、私事ながら、3年間の社会人博士課程において、多くの時間を博士研究に費やしたことに對し、心身および家庭を共に支え続けてくれた、妻・千絵と子供たちに深く感謝の意を表します。

2022年3月

参考文献

第1章 化学プラントにおける安全管理の現状と安全工学的研究の取り組み

1.1.1 米国における取り組み 1)~7)

- 1) CCPS, Guidelines for risk based process safety, WILEY (2007)
- 2) CCPS, Guidelines for implementing process safety management, WILEY (2006)
- 3) CCPS, Guidelines for auditing process safety management systems, WILEY (1993)
- 4) 化学工学会・安全部会、リスクに基づくプロセス安全、丸善(2018)
- 5) 安全工学会、実践・安全工学シリーズ2「プロセス安全の基礎」、化学工業日報社(2012)
- 6) 高橋英明、海外における化学プラントの事故と行政および産業界の対応、安全工学、33(3)、170-176(1994)
- 7) 平田勇夫、欧米における保安規制とリスクコミュニケーション、安全工学、41(6)、423-429(2002)
- 8) 平石次郎、化学物質総合安全管理のためのリスクアセスメントガイドブック、丸善(1998)

1.1.2 欧州における取り組み 5)~11)

- 9) Seveso Directive III, Official Journal of the European Union, 1-32(2012)
- 10) C. Kirchsteiger, Risk Assessment a management in the context of the Seveso II directive, ELSEVIER (1998)
- 11) A. Amendola、福田隆文、化学工業における重大事故危険の管理－EUにおける展望－、安全工学、38(5)、307-311(1999)

1.1.3 国内における取り組み 12)~16)

- 12) 田村昌三、化学プラントの安全化を考える、化学工業日報社(2014)
- 13) 安全工学会、実践・安全工学シリーズ3「安全マネジメントの基礎」、化学工業日報社(2012)
- 14) 長谷川和俊、化学産業におけるリスク管理の基盤的問題点、安全工学、55(3)、175-181(2016)
- 15) 武富義和、行政の立場から見た産業安全、安全工学、51(6)、386-394(2012)
- 16) 石油コンビナートに係る保安四法の合理化・整合化促進に関する実務者検討委員会、最終報告(2000)

https://www.fdma.go.jp/singi_kento/kento/items/kento044_01_121128hoan_main.pdf
(accessed 13 January 2022).

1.2.1 化学プラントに潜在する危険源の抽出 5), 12), 17)~19)

- 17) S. Mannan, Lee's loss prevention in the process industries, ELSEVIER (2004)
- 18) D. A. Crown, J. F. Louvar, Chemical process safety, Pearson education Inc. (2011)
- 19) CCPS, Guidelines for hazard evaluation procedures, AIChE (1995)

1.2.2 事故発生確率の推算 20)~24)

- 20) CCPS, Guidelines for process equipment reliability data, AIChE (1989)
- 21) Committee for prevention of disasters, CPR12E; Methods for determining and processing probabilities, Sdu Uitgevers (1997)
- 22) OREDA, Offshore reliability data- 5th edition (2009)
- 23) OREDA, Offshore reliability data- 6th edition (2009)
- 24) Exida, Safety equipment reliability handbook- 4th edition (2015)

1.2.3 事故発生時の影響度の推算 25)~29)

- 25) CCPS, Guidelines for vapor cloud explosion, pressure vessel burst, BLEVE and flash fire hazards, WILEY (2010)
- 26) A. V. Gheorghe, M. Nicolet-Monnier, Integrated regional risk assessment vol.II, Kluwer Academic Publishers (1995)
- 27) Committee for prevention of disasters, CPR14E; Methods for the calculation of physical effects, Sdu Uitgevers (1997)
- 28) Committee for prevention of disasters, CPR16E; Methods for determining of possible damage, Sdu Uitgevers (1989)
- 29) S. M. Tauseef, T. Abbasi, R. Suganya, S. A. Abbasi, 2017. A critical assessment of available software for forecasting the impact of accidents in chemical process industry, Int. J. Eng. Sci. Math., 6(7), 269-289. https://www.ijesm.co.in/uploads/68/4037_pdf.pdf (accessed 13 January 2022).

1.2.4 許容リスクレベルと安全対策 30)~36)

- 30) CCPS, Guidelines for safe automation of chemical processes, WILEY (2017)
- 31) CCPS, Layer of protection analysis, AIChE (2001)
- 32) CCPS, Guidelines for initiating events and independent protection layers in layer of protection analysis, WILEY (2015)
- 33) 川崎祐史、白尾哲夫、植田章夫、中川昌樹、定量的プロセス・ハザード・アナリシスの新手法”HAZchart 手法”－HAZOP を越えて－、安全工学、37(6)、441-452(1998)
- 34) 中川昌樹、水田有人、潜在危険要因の摘出への技術的取り組みについて、安全工学、

51(3)、151-156(2012)

35) CCPS, Guidelines for developing quantitative safety risk criteria, WILEY (2009)

36) Committee for prevention of disasters, CPR18E; Guidelines for quantitative risk assessment, Sdu Uitgevers(1999)

1.3 化学プラントに潜在するリスクに対する安全対策 37)

37) CCPS, Guidelines for inherently safer chemical processes, WILEY (2020)

1.3.1 未然防止対策－熱評価 38)~42)

38) 日本プロセス化学会、プロケミニストのための化学工学、化学工業日報社(2015)

39) 安全工学会、実践・安全工学シリーズ1「物質安全の基礎」、化学工業日報社(2012)

40) A. Kummer, T. Varga, 2021. What do we know already about reactor runaway? -A review. Process Saf. Environ. Prot., 147, 460-476. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.09.059>

41) 熱流束 DSC の機能原理、Netzsch 社ホームページ

https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ja/landing-pages/熱流束_dscの機能原理/

(accessed 13 January 2022).

42) 断熱型暴走反応熱量計、Netzsch 社ホームページ

https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ja/製品案内/断熱型暴走反応熱量計_arc/arc-254/ (accessed 13 January 2022).

1.3.2 未然防止対策－プロセスシミュレーション 43)~46)

43) 小高知宏、C による数値計算とシミュレーション、オーム社(2009)

44) 佐藤次男、佐藤裕哉、Visual C++による理工学問題の解法、日刊工業(2004)

45) gPROMS、PSE 社ホームページ

<https://www.psenterprise.com/products/gproms> (accessed 13 January 2022).

46) Aspen、Aspen 社ホームページ

<https://www.aspentech.com/en/products/full-product-listing>

(accessed 13 January 2022).

1.3.3 事後対策－安全弁設計 47)~54)

47) CCPS, Guidelines for Pressure Relief and Effluent Handling Systems, second ed. WILEY (2017)

48) J. M. Hsu, M. S. Su, C. Y. Huang, Y. S. Duh, 2012. Calorimetric studies and lessons on fires and explosions of a chemical plant producing CHP and DCPO. J. Hazard. Mater., 217-218, 19-28. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.064>

49) Y. W. Wang, Y. S. Duh, C. M. Shu, 2006. Evaluation of adiabatic runaway reaction and

vent sizing for emergency relief from DSC. J. Therm. Anal. Cal., 85, 225-234.
<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s10973-005-7361-9.pdf> (accessed 13 January 2022).

- 50) R. D. McIntosh, P. F. Nolan, 2001. Review of the selection and design of mitigation systems for runaway chemical reactions. J. Loss Prev. Process Ind., 14, 27-42.
[https://doi.org/10.1016/S0950-4230\(99\)00085-6](https://doi.org/10.1016/S0950-4230(99)00085-6)
- 51) H. K. Fauske, 2000. Properly size vents for nonreactive and reactive chemicals. Chem. Eng. Prog., 17-29. <https://cdn2.hubspot.net/hubfs/232514/Fauske-2017/PDF/ProperlySizeVentsforNon-ReactiveandReactiveChemicals.pdf?t=1494536355554> (accessed 13 January 2022).
- 52) H. K. Fauske, J. C. Leung, 1985. New experimental technique for characterizing runaway chemical reactions. CEP.
- 53) J. P. Burelbach, A. E. Theis, 2005. Thermal hazards evaluation using the ARSST. 3rd Int. Symp. On Runaway Reactions, Pressure Relief Design, and Effluent Handling. 1-19.
- 54) H. K. Fauske, 1988. Emergency relief system design for reactive and non-reactive systems: extension of DIERS methodology. Plant/Oper. Prog., 7-3, 153-158.
https://cdn2.hubspot.net/hubfs/232514/Fauske-2017/PDF/EmergencyReliefSystemDesignforReactiveandNon-ReactiveSystems_ExtensionoftheDIERSMethodology.pdf (accessed 13 January 2022).

1.3.4 事後対策－影響度評価 (27), (28), (55), (56)

- 55) EPA, Risk management program guidance for offsite consequence analysis (2009)
<https://www.epa.gov/sites/default/files/2013-11/documents/oca-chps.pdf>
(accessed 13 January 2022).
- 56) 消防庁特殊災害室、石油コンビナートの防災アセスメント指針 (2013)
https://www.fdma.go.jp/singi_kento/kento/items/kento100_44_houkokusho_assessment.pdf (accessed 13 January 2022).

第2章 反応暴走に対する防護技術の構築：詳細モデルシミュレーション

2.1 ISO法による安全弁設計 (57)~(80)

- 57) ISO 4126-10, Safety devices for protection against excessive pressure e sizing of safety valves for gas/liquid two-phase flow (2010)
- 58) JIS B 8227、気液二相流に対する安全弁のサイジング、日本規格協会(2013)
- 59) R. Nomen, J. Sempere, E. Serra, A. Pey, J. Sales, V. Ghinglia, 2004. CHECK CARDS FOR RUNAWAY (CCR) An Operative Tool for the Risk Assessment of Highly Reactive Systems

- Performed in Small- and Medium-sized Enterprises. *Process Saf. Environ. Prot.*, 82, 5-11. <https://doi.org/10.1205/095758204322777615>
- 60) R. Saada, D. Patel, B. Saha, 2015. Causes and consequences of thermal runaway incidents -Will they ever be avoided?. *Process Saf. Environ. Prot.*, 97, 109-115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2015.02.005>
- 61) M. Naderpour, S. Nazir, J. Lu, 2015. The role of situation awareness in accidents of large-scale technological systems. *Process Saf. Environ. Prot.*, 97, 13-24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2015.06.002>
- 62) S. I. Ahmad, H. Hashim, M. H. Hassim, R. Rashid, 2019. Development of hazard prevention strategies for inherent safety assessment during early stage of process design. *Process Saf. Environ. Prot.*, 121, 271-280. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.10.006>
- 63) A. Miyake, M. Sumino, Y. Oka, T. Ogawa, Y. Iizuka, 2000. Prediction and evaluation of the reactivity of self-reactive substances using microcalorimetries. *Thermochim. Acta*, 352-353, 181-188. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00465-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00465-7)
- 64) A. Miyake, N. Yamada, T. Ogawa, 2005. Mixing hazard evaluation of organic peroxides with other chemicals. *J. Loss Prev. Process Ind.*, 18, 380-383. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2005.06.021>
- 65) C. R. Cao, S.H. Liu, M. Das, C. M. Shu, 2018. Evaluation for the thermokinetics of the autocatalytic reaction of cumene hydroperoxide mixed with phenol through isothermal approaches and simulations. *Process Saf. Environ. Prot.*, 117, 426-438. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.05.025>
- 66) L. V. Hassimi, S. Leveneur, 2015. Alternative method to prevent thermal runaway in case of error on operating conditions continuous reactor. *Process Saf. Environ. Prot.*, 98, 365-373. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2015.09.012>
- 67) M. Ando, M. Fujita, Y. Izato, A. Miyake, 2021. A kinetic model for the autocatalytic behavior of nitric acid/formic acid mixtures to predict induction period. *Process Saf. Environ. Prot.*, 151, 182-187. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.05.012>
- 68) M. Bjerre, J. G. I. Eriksen, A. Andreasen, C. Stegelmann, M. Mandø, 2017. Analysis of Pressure Safety Valves for fire protection on offshore oil and gas installations. *Process Saf. Environ. Prot.*, 105, 60-68. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.10.008>
- 69) Y. Li, S. Wang, T. Xu, J. Li, Y. Zhang, T. Xu, J. Yang, 2021. Novel designs for the reliability and safety of supercritical water oxidation process for sludge treatment. *Process Saf. Environ. Prot.*, 149, 385-398. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.10.049>
- 70) Y. P. Jo, Y. Cho, S. Hwang, 2020. Dynamic analysis and optimization of flare network system for topside process of offshore plant. *Process Saf. Environ. Prot.*, 134, 260-269. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.12.008>

- 71) V. P. Yandrapu, N. R. Kanidarapu, 2021. Process design for energy efficient, economically feasible, environmentally safe methyl chloride production process plant: Chlorination of methane route. *Process Saf. Environ. Prot.*, 154, 360-371.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.08.027>
- 72) H. K. Fauske., 2006. Managing Chemical Reactivity—Minimum Best Practice. *Process Saf. Prog.*, 25-2, 120-129. <https://doi.org/10.1002/prs.10126>
- 73) L. Friedel, S. Korfmann, 2000. Predictive accuracy of simplified vent area sizing methods for the case of thermal runaway reactions. *J. Loss Prev. Process Ind.*, 13, 125-152.
[https://doi.org/10.1016/S0950-4230\(99\)00066-2](https://doi.org/10.1016/S0950-4230(99)00066-2)
- 74) S. K. Singh, R. Huh, 2016. Pressure relief sizing of reactive system using DIERS simplified methods and dynamic simulation method. *J. Loss Prev. Process Ind.*, 44, 718-725.
<https://doi.org/10.1016/j.jlp.2016.08.017>
- 75) H. G. Fisher, 1991. An overview of emergency relief system design practice. *Plant/Oper. Prog.*, 10-1, 1-12. <https://doi.org/10.1002/prsb.720100104>
- 76) J. C. Leung, H. K. Fauske, 1987. Runaway system characterization and vent sizing based on DIERS methodology. *Plant/Oper. Prog.*, 6-2, 77-83.
<https://doi.org/10.1002/prsb.720060208>
- 77) T. Lenzing, L. Friedel, M. Alhusein, 1998. Critical mass flow rate in accordance with the omega-method of DIERS and the Homogeneous Equilibrium Model. *J. Loss Prev. Process Ind.*, 11, 391-395. [https://doi.org/10.1016/S0950-4230\(98\)00022-9](https://doi.org/10.1016/S0950-4230(98)00022-9)
- 78) API standard 520, 2014. Sizing, selection, and installation of pressure-relieving devices, Part I- Sizing and Selction.
- 79) F. Stoessel, 2009. Planning protection measures against runaway reactions using criticality classes. *Process Saf. Environ. Prot.*, 87, 105-112.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2008.08.003>
- 80) F. Sun, W. Xu, G. Wang, N. Shi, Z. Yang, 2021. Development of a hazard index for reactivity management (HIRM) in chemical process. *Process Saf. Environ. Prot.*, 149, 22-34. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.10.018>

手順 2 : 流動形態の予測 81)~93)

- 81) 日本機械学会、気液二相流技術ハンドブック、コロナ社(1989)
- 82) 化学工学会、流動、化学工学便覧 (改訂七版)、149-155(2011)
- 83) 三島嘉一郎、日引俊、細管内空気-水二相流の流動特性に及ぼす管内径の影響、日本機械学会論文集、99-106(1995)
- 84) 片岡勲、気液二相流のモデリングと基礎方程式、混相流、5巻1号(1991)
- 85) 片岡勲、混相流動の多重スケール性と解析手法、ながれ、25(2006)

- 86) 赤川浩爾、気液二相流研究史と関連技術（第3報）、混相流、3巻1号(1989)
- 87) B. Doup, 2018. Flow regime determination in emergency relief system design - Blowdown testing. Fauske & Associates, 25, 3-6.
- 88) P. Cumber, 2002. Modelling top venting vessels undergoing level swell, J. Hazard. Mater., A89, 109-125. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00334-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00334-X)
- 89) Wolverine tube Inc., void fractions in two-phase flows. Engineering Data Book III, 17-1-33. <file:///C:/Users/7109593/Downloads/db3ch17.pdf> (accessed 13 January 2022).
- 90) K. A. Triplett, S. M. Ghiaasiaan, S. I. Abdel-Khalik, D. L. Sadowski, 1999. Gas-liquid two-phase flow in microchannels Part 1: two-phase flow patterns, 25, 377-394. [https://doi.org/10.1016/S0301-9322\(98\)00054-8](https://doi.org/10.1016/S0301-9322(98)00054-8)
- 91) G. Giacchetta, M. Leporini, B. Marchetti, A. Terenzi., 2014. Numerical study of choked two-phase flow of hydrocarbons fluids through orifices. J. Loss Prev. Process Ind., 27, 13-20. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2013.10.014>
- 92) D. M. Sheppard, S. D. Morris, 1995. Drift- flux correlation disengagement models: Part I- Theory: Analytic and numeric integration details. J. Hazard. Mater., 44, 111-125. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(95\)00051-U](https://doi.org/10.1016/0304-3894(95)00051-U)
- 93) D. M. Sheppard, 1995. Drift- flux correlation disengagement models: Part II- Shape-based correlations for disengagement prediction via churn- turbulent drift- flux correlation. J. Hazard. Mater., 44, 127-139. DOI: 10.1016/j.pnucene.2015.03.015

手順3：吹出し必要流量の計算 94)~135)

- 94) 菊池武史、気液二相流に対する圧力逃し装置の実務的なサイジングーその1ー、安全工学、52(1)、45-52(2013)
- 95) 菊池武史、気液二相流に対する圧力逃し装置の実務的なサイジングーその2ー、安全工学、52(2)、105-112(2013)
- 96) 菊池武史、気液二相流に対する圧力逃し装置の実務的なサイジングーその3ー、安全工学、52(3)、196-203(2013)
- 97) 菊池武史、気液二相流に対する圧力逃し装置の実務的なサイジングーその4ー、安全工学、52(4)、263-270(2013)
- 98) 菊池武史、気液二相流に対する圧力逃し装置の実務的なサイジングーその5ー、安全工学、52(5)、324-331(2013)
- 99) HSE, 1998. Workbook for chemical reactor relief system sizing. https://www.hse.gov.uk/research/crr_pdf/1998/crr98136a.pdf (accessed 13 January 2022).
- 100) DIERS, 1992. Emergency relief system design using DIERS technology: The design institute for emergency relief systems (DIERS) project manual.
- 101) J. C. Leung, 1994. The omega method for discharge rate evaluation, AIChE meeting,

- No.46e, D-2-D-72.
- 102) H. G. Fisher, 1991. An overview of emergency relief system design practice. *Plant/operations progress*, 10(1), 1-12. <https://doi.org/10.1002/prsb.720100104>
- 103) N. J. Kranz, L. Friedel, 1997. Integrated relief design for gas generating reactions: predicted vessel pressure course in dependence on the phase separation model. *J. Loss Prev. Process Ind.*, 10, 351-355. [https://doi.org/10.1016/S0950-4230\(97\)00025-9](https://doi.org/10.1016/S0950-4230(97)00025-9)
- 104) J. C. Leung, 1986. Simplified vent sizing equations for emergency relief requirements in reactors and storage vessels. *AIChE Journal*. 32-10, 1622-1634. <https://doi.org/10.1002/aic.690321006>
- 105) R. Diener, J. Schmidt, 2004. Sizing of Throttling Device for Gas/Liquid Two-Phase Flow part1: Safety valves. *Process Saf. Prog.*, 23(4), 335-344. <https://doi.org/10.1002/prs.10034>
- 106) J. C. Leung, H. G. Fisher, 1989. Two-phase flow venting from reactor vessels. *J. Loss Prev. Process Ind.*, 2, 78-86. [https://doi.org/10.1016/0950-4230\(89\)80003-8](https://doi.org/10.1016/0950-4230(89)80003-8)
- 107) A. N. Skouloudis, 1992. Benchmark exercises on the emergency venting of vessels. *J. Loss Prev. Process Ind.* 5, 89-103. [https://doi.org/10.1016/0950-4230\(92\)80005-S](https://doi.org/10.1016/0950-4230(92)80005-S)
- 108) G. Zhao, 2015. Beyond the phi factor: correction of experimental data for vaporization in tempered reactions for pressure- relief systems design. *Process Saf. Prog.*, 34(2), 130-136. <https://doi.org/10.1002/prs.11692>
- 109) V. C. Moreno, R. Kanés, J. Wilday, L. Véchet, 2015. Modelling of the venting of an untempered system under runaway conditions. *J. Loss Prev. Process Ind.*, 36, 171-182. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2015.04.016>
- 110) R. Darby, 2005. Size safety-relief valves for any conditions. *Chem. Eng.*, 112(9), 42-50.
- 111) H. Derlien, L. Friedel, 2006. Reproductive accuracy of generic omega parameter safety valve two phase critical mass flow models based on water and refrigerant R134a data. S2S-R-WP2 & 3-TO-TUHH-16, (1), 1-20.
- 112) H. G. Fisher, H. S. Forrest, S. S. Grossel, J. E. Huff, A. R. Muller, J. A. Noronha, D. A. Shaw, B. J. Tilley, 1992. Emergency relief system design using DIERS technology: The design institute for emergency relief systems (DIERS) project manual, AIChE.
- 113) L. Raimondi, 2007, Rigorous calculation if critical flow conditions for pressure safety devices, *Trans IChemE, Process Saf. Environ. Prot.*, 85(B4), 277-288.
- 114) J. Lenclud, J. E. Venart, 1996. Single and two-phase discharge from a pressurized vessel. *Rev. Gen. Therm.* 35, 503-516.
- 115) G. Boccardi, R. Bubbico, 2005. Two-phase flow through pressure safety valves, *Chem. Eng. Sci.*, 60, 5284-5293. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.04.032>
- 116) W. Jia, J. Ban, F. Liang, T. Cheng, Y. He, C. Li, 2020. A new homogenous non-

- equilibrium model to compute vapor-liquid two-phase critical pressure. *J. Loss Prev. Process Ind.*, 68, 1-9.
- 117) R. Darby, 2004. On two-phase frozen and flashing flows in safety relief valves recommended calculation method and the proper use of the discharge coefficient. *J. Loss Prev. Process Ind.*, 17, 255-259. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2004.04.001>
- 118) P. D. Tran, 2008. Distributions of pressure, velocity, and void fraction for one-dimensional gas- liquid bubbly flow in horizontal pipes. *J. Fluids Eng.*, 130, 1-9. <https://doi.org/10.1115/1.2953226>
- 119) J. C. Leung, 1990. Two- phase flow discharge in nozzles and pipes – a unified approach. *J. Loss Prev. Process Ind.*, 3, 27-32. [https://doi.org/10.1016/0950-4230\(90\)85019-6](https://doi.org/10.1016/0950-4230(90)85019-6)
- 120) A. Benuzzi, H. Kottowski, B. Versino, J. M. Zaldivar, 1989. Runaway reactions: Joint research centre of the commission of the European communities project. *J. Loss Prev. Process Ind.*, 2(3), 128-134.
- 121) S. H. Wu, 2013. Runaway reaction and thermal explosion evaluation of cumene hydroperoxide (CHP) in the oxidation process. *Thermochim. Acta*, 559, 92-97. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.02.028>
- 122) H. K. Fauske, 2000. Properly size vents for nonreactive and reactive chemicals. *Chem. Eng. Prog.*, 17-29.
- 123) H. K. Fauske, 1998. The reactive system screening tool (RSST): An inexpensive and practical approach to sizing emergency relief systems. *Process Safety Symposium*. <https://doi.org/10.1002/prs.680170307>
- 124) J. L. Gustin, D. Alix, Y. Couturier, 2012. HSL- INERIS vent sizing round robin exercise on 40% di-cumyl peroxide in di-isobutyrate solution. *HAZARDSXXXIII*. 56-63. <https://www.icheme.org/media/9018/xxiii-paper-09.pdf> (accessed 20 December 2021).
- 125) L. Raimondi, 2007. Rigorous calculation of critical flow conditions for pressure safety devices. *Process Saf. Environ. Prot.*, 85, 227-288. <https://doi.org/10.1205/psep06018>
- 126) L. Véchet, J. P. Bigot, D. Testa, M. Kazmierczak, P. Vicot, 2008. Runaway reaction of non-tempered chemical systems: Development of a similarity vent-sizing tool at laboratory scale. *J. Loss Prev. Process Ind.*, 21, 359-366. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2008.01.005>
- 127) L. Véchet, W. Minko, J. P. Bigot, M. Kazmierczak, P. Vicot, 2011. Vent sizing: Analysis of the blowdown of a hybrid non tempered system. *J. Hazard. Mater.*, 191, 8-18. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.100>
- 128) D. Jiping, S. Xin, C. Wanghua, Y. Yadong, L. Jiayu, 2014. Research on safety relief of methanol-acetic anhydride system under various process conditions. *Procedia Eng.*, 84, 347-355. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.10.443>

- 129) T. J. Snee, J. A. Hare, 1994. Laboratory scale investigation of runaway reaction venting. HazardsXII. 541-551. <https://www.icheme.org/media/10378/xii-paper-37.pdf> (accessed 20 December 2021).
- 130) T. J. Snee, J. B. Pagans, L. Cusco, F. Gallice, C. Hoff, D. C. Kerr, A. Rovetta, M. Royle, 2006. Large-scale evaluation of vent-sizing methodology for vapour-pressure systems. HazardsXIX. 1-20. <https://www.icheme.org/media/9824/xix-paper-37.pdf> (accessed 20 December 2021).
- 131) T.J. Snee, J. Bosch, L. Cusco, D. C. Kerr, 2007. AWARE: Investigation of the early warning detection system through pilot and large-scale tests. HSE Books. <https://www.hse.gov.uk/research/rrpdf/rr530.pdf> (accessed 13 January 2022).
- 132) J. A. Hare, A. J. Wilday, A. Owens, 2006. Simplified methods for vent disposal system sizing for runaway chemical reactions: EC AWARD project guidance for SMEs. HazardsXIX. 1-16. <https://www.icheme.org/media/9822/xix-paper-35.pdf> (accessed 20 December 2021).
- 133) G. Wehmeier, L. Friedel, H. G. Schecker, F. Westphal, 1995. Theoretical and experimental investigation of the processes during reactor top venting of a thermal runaway reaction. Loss Prev. Saf. Promot. Process Ind., 1, 463-474.
- 134) G. Wehmeier, F. Westphal, L. Friedel, 1994. Pressure relief system design for vapour or two-phase flow? HazardsXII. 491-503. <https://www.icheme.org/media/10381/xii-paper-34.pdf> (accessed 20 December 2021).
- 135) J. Etchells, T. Snee, J. Wilday, 2000. Relief system design for exothermic runaway: The HSE strategy. HazardsXV. 1-13. <https://www.icheme.org/media/10238/xv-paper-23.pdf> (accessed 20 December 2021).

2.2 プロセスシミュレータを使用した詳細モデルの構築 136)~147)

- 136) Y. Mizuta, M. Sumino, H. Nakata, Y. Izato, A. Miyake, 2022. Analysis of pressure behavior during runaway reaction with case studies of various depressurization designs. Process Saf. Environ. Prot., 159, 96-105. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.12.046>
- 137) J. R. Chen, C. Lee, C. Cheng, W. K. Chou, T. C. Ho, 2000. Pilot-scale study of multi-phase venting from a vessel at elevated pressure and temperature. Process Saf. Environ. Prot., 78, 434-444. <https://doi.org/10.1205/095758200530989>
- 138) L. Friedel, H. G. Schecker, G. Wehmeier, 1992. Recalculation of the pressure behavior in the reactor and in the catchtank during emergency depressurization. J. Loss Prev. Process Ind., 5-4, 229-233. [https://doi.org/10.1016/0950-4230\(92\)80045-A](https://doi.org/10.1016/0950-4230(92)80045-A)
- 139) N. J. Kranz, L. Friedel, 1997. Integrated relief design for gas-generating reactions: predicted vessel pressure course in dependence on the phase separation model. J. Loss Prev.

- Process Ind., 10, 351-355. [https://doi.org/10.1016/S0950-4230\(97\)00025-9](https://doi.org/10.1016/S0950-4230(97)00025-9)
- 140) J. S. Duffield, R. Nijsing, N. Brinkhof, 1994. Emergency pressure relief calculations using the computer package: RELIEF. J. Hazard. Mater., 46, 131-143. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(95\)00065-8](https://doi.org/10.1016/0304-3894(95)00065-8)
- 141) A. N. Skouloudis, K. Bell, H. M. Kottowski, 1990. Venting of vessels containing reacting fluids: a parametric study with SAFIRE and DEERS. J. Loss Prev. Process Ind., 3, 13-16. [https://doi.org/10.1016/0950-4230\(90\)85017-4](https://doi.org/10.1016/0950-4230(90)85017-4)
- 142) F. Berdouzi, C. Villemur, N. O. Maget, N. Gabas, 2018. Dynamic simulation for risk analysis: Application to an exothermic reaction. Process Saf. Environ. Prot., 113, 149-163. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.09.019>
- 143) S. Copelli, M. Derudi, C. S. Cattaneo, G. Nano, M. Raboni, V. Torretta, R. Rota, 2014. Synthesis of 4-Chloro-3-nitrobenzotrifluoride: Industrial thermal runaway simulation due to cooling system failure. Process Saf. Environ. Prot., 92, 659-668. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2013.11.006>
- 144) S. Wang, X. Peng, S. Yang, H. Li, J. Zhang, L. Chen, W. Chen, 2018. Numerical and experimental studies on decomposition and vent of di-tertbutyl peroxide in pressure vessel. Process Saf. Environ. Prot., 120, 97-106. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.09.001>
- 145) Z. Dong, L. Chen, Y. Ma, H. Peng, W. Chen, 2018. Adiabatic correction for the esterification of acetic anhydride by methanol via accurate kinetics, Chin. J. Chem. Eng., 26, 1954-1959. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.10.005>
- 146) N. Saha, R. A. Muhannadi, A. A. Mohannadi, L. N. Véchet, M. Castier, 2018. Is it the time to say bye to the ϕ -factor?. Process Saf. Environ. Prot., 113, 193-203. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.10.009>
- 147) U. Shafiq, A. M. Shariff, M. Babar, B. Azeem, A. Ali, M. A. Bustam, 2020. A review on modelling and simulation of blowdown from pressurized vessels and pipelines. Process Saf. Environ. Prot., 133, 104-123. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.10.035>

2.2.1 モデルプロセス (148)~(151)

- 148) R. H. Chang, C. M. Shu, Y. S. Duh, J. M. Jehng, 2007. Calorimetric studies on the thermal hazard of methyl ethyl ketone peroxide with incompatible substances. 141, 762-768. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.062>
- 149) M. H. Yuan, C. M. Shu, A. A. Kossoy, 2005. Kinetics and hazards of thermal decomposition of methyl ethyl ketone peroxide by DSC. Thermochim. Acta, 430, 67-71. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.12.006>
- 150) J. H. Chi, S. H. Wu, C. M. Shu, 2009. Thermal explosion analysis of methyl ethyl ketone peroxide by non-isothermal and isothermal calorimetric applications. J. Hazard. Mater., 171,

1145–1149. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.125>

151) T. C. Ho, Y. S. Duh, J. R. Chen, 1998. Case studies of incidents in runaway reactions and emergency relief. *Process Saf. Prog.*, 17-4, 259-262.

<https://doi.org/10.1002/prs.680170406>

第3章 反応暴走に対する防護技術の構築：暴走挙動検証実験

3.1 小規模実験装置の製作 (152)~(157)

152) O. J. R. Valdes, V. C. Moreno, S. Waldram, L. Véchet, M. S. Mannan, 2016. Runaway decomposition of dicumyl peroxide by open cell adiabatic testing at different initial conditions. *Process Saf. Environ. Prot.*, 102, 251-262.

<https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.03.021>

153) O. J. R. Valdes, V. C. Moreno, S. P. Waldram, L. N. Véchet, M. S. Mannan, 2015. Experimental sensitivity analysis of the runaway severity of Dicumyl peroxide decomposition using adiabatic calorimetry. *Thermochim. Acta*, 617, 28-37.

<https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.07.016>

154) F. Sun, F. Zhang, M. P. Jin, N. Shi, W. Xu, 2014. Vent sizing of cumene hydroperoxide (CHP) system under fire scenario considering emergency flooding measure. *J. Loss Prev. Process Ind.*, 32, 230-237. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2014.09.008>

155) H. K. Fauske, 2006. Revisiting DIERS' two-phase methodology for reactive systems twenty years later. *Process Saf. Prog.*, 25-3, 180-188. <https://doi.org/10.1002/prs.10133>

156) J. P. Bigot, L. Véchet, D. Testa, C. Noguera, W. Minko, M. Kazmierczak, P. Vicot, 2014. Runaway reaction. Development of a new experimental vent sizing tool for non tempered systems at the laboratory scale. HAL.

<https://hal-ineris.archives-ouvertes.fr/ineris-00976183/document>

(accessed 13 January 2022).

157) L. Véchet, W. Minko, J. P. Bigot, M. Kazmierczak, P. Vicot, 2011. Vent sizing: Analysis of the blowdown of a hybrid non tempered system. *J. Hazard. Mater.*, 191, 8-18.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.100>

3.1.5 安全弁の選定 (158), (159)

158) L. Friedel, S. Korfmann, 2000. Predictive accuracy of simplified vent area sizing methods for the case of thermal runaway reactions, *J. Loss Prev. Process Ind.*, 13, 125-152.

159) Joint Research Center, 1998. Safety and runaway reactions: EUR 177723 EN.

3.2.3 サンプル容器における熱損失の検討 160)~167)

- 160) D. Jiping, S. Xin, C. Wanghua, Y. Yadong, L. V. Jiayu, 2014. Research on safety relief of methanol-acetic anhydride system under various process conditions, *Procedia Eng.* 84, 347-355.
- 161) J. J. Mewis, H. J. Pasman, E. E. D. Rademaeker, 1995. Theoretical and experimental investigation of the processes during reactor top venting of a thermal runaway reaction, *Loss prevention and safety promotion in the process industries*, 1, 463-474.
- 162) L. Véchet, L. Cusco, J. Hare, M. Bishopp, 2009. Development and evaluation of experimental calorimetric systems for the simulation of an external heat input on reactive chemicals and monomers, *Hazards XXI*, 375-384.
- 163) Z. Dong, L. Chen, Y. Ma, H. Reng, W. Chen, 2018, Adiabatic correction for the esterification of acetic anhydride by methanol via accurate kinetics, *Chin. J. Chem. Eng.*, 26, 1954-1959.
- 164) L. Friedel, N. J. Kranz, G. Wehmeier, F. Westphal, 1995. Theoretical and experimental analysis of venting-induced processes in reacting and non-reacting two-phase system. *Chem. Eng. Process.*, 34, 71-78. [https://doi.org/10.1016/0255-2701\(94\)03001-4](https://doi.org/10.1016/0255-2701(94)03001-4)
- 165) L. Friedel, G. Wehmeier, 1990. Modelling of the vented methanol/ acetic anhydride runaway reaction using SAFIRE. *J. Loss Prev. Process Ind.*, 4, 110-119. [https://doi.org/10.1016/0950-4230\(91\)80015-M](https://doi.org/10.1016/0950-4230(91)80015-M)
- 166) Y. Z. Sun, X. W. Yang, L. Hao, H. Y. Wei, 2021. Safety relief analysis for methanol-acetic anhydride system by stationary methods and dynamic simulation. *J. Loss Prev. Process Ind.*, 73, 104588. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2021.104588>
- 167) J. Singh, 1996. Safe disposal of vented reacting fluids. HSE Contract research report No. 10011 996. https://www.hse.gov.uk/research/crr_pdf/1996/crr96100.pdf (accessed 13 January 2022).

3.2.4 大規模実験との比較 168)~172)

- 168) L. Véchet, J. Kay, J. Wilday, D. Carson, J. P. Bigot, 2011. Round robin vent sizing exercise on a gassy system: 40% dicumyl peroxide in butyrate solvent. *Hazards XXII*. 278-286. <https://www.icheme.org/media/9259/xxii-paper-43.pdf> (accessed 20 December 2021).
- 169) J. Etchells, T. Snee, J. Wilday, 2000. Relief system design for exothermic runaway: the HSE strategy, 147, 1-13.
- 170) C. S. Potteet III, M. L. Banks, 2002. An example of a test method for vent sizing-OPPSD/SPI methodology. *Process Saf. Prog.*, 21-2, 85-96.
- 171) J. Hare, W. D. Adams, 2001 Evaluation of the UN vent sizing method for organic

peroxide portable tanks. Hazards XVI. 133-146.

<https://www.icheme.org/media/10156/xvi-paper-11.pdf> (accessed 20 December 2021).

172) T.J. Snee, J. Bosch, L. Cusco, J. A. Hare, D. C. Kerr, M. Royle, A. J. Wilday, 2007.

DISPOSE: Large scale experiments for void fraction measurement during venting. HSE Books. <https://www.hse.gov.uk/research/rrpdf/rr587.pdf> (accessed 13 January 2022).

第 4 章 毒性物質漏洩時の緊急避難支援システムの構築

4.1 国内外における緊急避難時対応の状況 (173)~(225)

173) The National Response Team, 2001. Hazardous materials emergency planning guide.

https://www.epa.gov/sites/default/files/2014-09/documents/cleanrnt10_12_distiller_complete.pdf (accessed 13 January 2022)

174) U. S. Department of Energy, 2004. ALOHA computer code application guidance for documented safety analysis final report.

https://www.energy.gov/sites/prod/files/2013/09/f2/Final_ALOHA_Guidance_Reportv52404.pdf (accessed 13 January 2022)

175) U.S. Environmental Protection Agency, 1987. Technical guidance for hazards analysis.

https://www.epa.gov/sites/default/files/2013-08/documents/technical_guidance_for_hazard_analysis.pdf (accessed 13 January 2022)

176) U.S. Environmental Protection Agency, 2007. ALOHA user's manual.

<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/P1003UZB.PDF?Dockey=P1003UZB.PDF> (accessed 13 January 2022)

177) N. S.Anjana, A. Amarnath, M. V. H. Nair, 2018. Toxic hazards of ammonia release and population vulnerability assessment using geographic information system. J. Environ. Manag. 210, 201-209. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.021>

178) G. Antonioni, G. Spadoni, V. Cozzani, 2009. Application of domino effect quantitative risk assessment to an extended industrial area, J. Loss Prevent. Proc. 22, 614-624.

<https://doi.org/10.1016/j.jlp.2009.02.012>

179) J. Bacon, E. Gallagher, A. C. Paton, 1999. Emergency planning for major accidents. Health and Safety Executive. <https://www.hse.gov.uk/pubns/priced/hsg191.pdf> (accessed 13 January 2022)

180) L. Chen, M. L. Guellec, 2017. Validation of Fluidyn-PANACHE CFD model against large-scale and wind tunnel experiments. 18th International Conference on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes.

https://www.harmo.org/Conferences/Proceedings/_Bologna/publishedSections/H18-083-Chen.pdf (accessed 13 January 2022)

- 181) P. Chen, G. Chen, L. Wnag, G. Reniers, 2018. Optimizing emergency rescue and evacuation planning with intelligent obstacle avoidance in a chemical industrial park. *J. Loss Prevent. Proc.* 56, 119-127. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2018.08.006>
- 182) CSB, 2019. Toxic chemical release at the DuPont La Porte chemical facility. CSB investigation report No.2015-01-I-TX. https://www.csb.gov/assets/1/6/dupont_laporte_final_report.pdf (accessed 13 January 2022)
- 183) Z. Dou, A. Mebarki, Y. Cheng, X. Zheng, J. Jiang, Y. Wang, Y. Li, J. Li, 2019. Optimizing emergency rescue and evacuation planning with intelligent obstacle avoidance in a chemical industrial park, *J. Loss Prevent. Proc.* 60, 35-45. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2018.08.006>
- 184) I. K.Faisal, S. A. Abbasi, 1999. Major accidents in process industries and an analysis of causes and consequences, *J. Loss Prevent. Proc.* 12, 361-378. [https://doi.org/10.1016/S0950-4230\(98\)00062-X](https://doi.org/10.1016/S0950-4230(98)00062-X)
- 185) 消防庁特殊災害室、2013、石油コンビナートの防災アセスメント指針、https://www.fdma.go.jp/singi_kento/kento/items/kento100_44_houkokusho_assessment.pdf (accessed 13 January 2022)
- 186) Fluidyn, 2006. fluidyn-PANACHE validation report, 1-26
- 187) W. M. Gai, H. J. Jia, X. J. Xi, Y. F. Deng, 2020. Shelter-in-place risk assessment for high-pressure natural gas wells with hydrogen sulphide and its application in emergency management, *J. Loss Prevent. Proc.* 63, 103993. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2019.103993>
- 188) W. Gai, Y. Deng, 2019. Survey-based analysis on the diffusion of evacuation for accidents that release toxic vapors: a case study. *J. Loss Prevent. Proc.* 57, 174-185.
- 189) W.Gai, Y. Du, Y. Deng, 2018. Evacuation risk assessment of regional evacuation for major accidents and its application in emergency planning: a case study. *Safety Sci.* 106, 203-218. <https://doi.org/10.1016/j.ssci.2018.03.021>
- 190) W. Gai, Y. Du, Y. Deng, 2018. Regional evacuation modelling for toxic-cloud releases and its application in strategy assessment of evacuation warning. *Safety Sci.* 109, 256-269. <https://doi.org/10.1016/j.ssci.2018.06.007>
- 191) S. Gant, J. Hoyes, 2010. Review of FLACS version 9.0 dispersion modelling capabilities. Health and Safety Executive. <https://www.hse.gov.uk/research/rrpdf/rr779.pdf> (accessed 13 January 2022)
- 192) O. R. Hansen, M. Ichard, S. G. Davis, 2009. Validation of FLACS for vapor dispersion from LNG spills: Model evaluation protocol. MKO-PSC 2009 International Symposium.
- 193) Y. D. Jo, K. D. Park, 2016. Emergency response plan of toxic gas releases with

- considering ventilation ratio and meteorological condition. *int. J. of Safety and Security Energy*. 6-2, 229-237.
<https://www.witpress.com/Secure/ejournals/papers/SSE060215f.pdf> (accessed 13 January 2022)
- 194) S. Jung, S. Ng, J. H. Lee, R. V. Roman, M. S. Mannan, 2010. An approach for risk reduction (methodology) based on optimizing the facility layout and siting in toxic gas release scenarios, *J. Loss Prevent. Proc.* 23, 139-148.
<https://doi.org/10.1016/j.jlp.2009.06.012>
- 195) D. A. Kefalas, M. N. Christolis, Z. Nivolianitou, N. C. Markatos, 2006. Consequence analysis of an open fire incident in a pesticide storage plant, *J. Loss Prevent. Proc.* 19, 78-88. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2005.06.006>
- 196) K. M. Olbe, V. Simoes, E. Salzano, 2017. Including detonations in industrial safety and risk assessments, *J. Loss Prevent. Proc.* 49, 171-176.
- 197) P. Kumar, A. A. Feiz, P. Ngae, S. K. Singh, 2015. CFD simulation of short-range plume dispersion from a point release in an urban like environment. *Atmos. Environ.* 122, 645-656. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.10.027>
- 198) G. Landucci, G. Reniers, V. Cozzani, E. Salzano, 2015. Vulnerability of industrial facilities to attacks with improvised explosive devices aimed at triggering domino scenarios, *Reliab. Eng. and Syst. Saf.*, 143, 53-62. <https://doi.org/10.1016/j.res.2015.03.004>
- 199) J. Lee, J. J. Jeong, W. Shin, E. Song, C. Cho, 2016. The estimated evacuation time for the emergency planning zone of the Kori nuclear site with a focus on the precautionary action zone. *J. Rad. Prot. Res.* 41-3, 196-205. <https://doi.org/10.14407/jrpr.2016.41.3.196>
- 200) S. Lewis, 2005. An overview of leading software tools for QRA, 7th Prof. Devel. Conf. & Exhib., 161. <https://risktec.tuv.com/wp-content/uploads/2018/10/which-qra-software-aspe.pdf> (accessed 13 January 2022)
- 201) H. Lim, K. Um, S. Jung, 2017. A study on effective mitigation system for accidental toxic gas releases, *J. Loss Prevent. Proc.* 49, 636-644. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2017.05.017>
- 202) L. F. Liu, L. Ni, J. E. Jiang, A. Mebarki, W. X. Zhang, 2018. Consequence analysis of derivative accidents due to reaction runaway, *J. Loss Prevent. Proc.* 55, 471-479.
- 203) N. D. A. Majid, A. M. Shariff, S. M. Loqman, 2016. Ensuring emergency planning & response meet the minimum Process Safety Management (PSM) standards requirements, *J. Loss Prevent. Proc.* 40, 248-258. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2015.12.018>
- 204) A. Mazzoldi, T. Hill, J. J. Colls, 2008. CFD and Gaussian atmospheric dispersion models: A comparison for leak from carbon dioxide transportation and storage facilities. *Atmos. Environ.* 42, 8046-8054. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.06.038>
- 205) P. Middha, 2010. Development, use, and validation of the CFD tool FLACS for hydrogen

- safety studies. DOI:10.13140/RG.2.2.21729.71520
- 206) D. S. Min, S. Choi, E. Y. Oh, J. Lee, C. G. Lee, K. Y. Choi, S. Jun, 2020. Numerical modelling for effect of water curtain in mitigating toxic gas release, J. Loss Prevent. Proc. 63, 103972. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2019.103972>
- 207) Y. Mizuta, M. Sumino, Y. Kunito, K. Shiota, Y. Izato, A. Miyake, 2020. Emergency evacuation model assuming leakage of toxic substances in a chemical plant, J. Loss Prevent. Proc. 68, 104287. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2020.104287>
- 208) Y. Mizuta, M. Sumino, Y. Kunito, 2019. Preparedness of emergency evacuation for the leakage of toxic substances. Chem. Eng. Trans. 77, 589-594.
- 209) O. J. R. Olivar, S. Z. Mayorga, F. M. Giraldo, M. S. Silva, J. P. Pinelli, E. Salzano, 2020. The effects of extreme winds on atmospheric storage tanks, Reliab. Eng. and Syst. Saf., 195. 106686. <https://doi.org/10.1016/j.res.2019.106686>
- 210) H. Pasman, G. Reniers, 2014. Past, present and future of Quantitative Risk Assessment (QRA) and the incentive it obtained from Land-Use Planning (LUP), J. Loss Prevent. Proc. 28, 2-9. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2013.03.004>
- 211) U. Pedersen, S. Leach, J. E. S. Hansen, 2007. Biological incident response: assessment of airborne dispersion. MODELREL-project report, 1-72.
- 212) B. V. Ramabrahman, M. M. Mallikarjunan, 1995. Model off-site emergency plan case study toxic gas release from a fertilizer unit, J. Loss Prevent. Proc. 8, 343-348.
- 213) B. V. Ramabrahman, M. M. Mallikarjunan, 1996. Model on-site emergency plan case study toxic gas release from an ammonia storage terminal, J. Loss Prevent. Proc. 9, 259-265. [https://doi.org/10.1016/0950-4230\(96\)00016-2](https://doi.org/10.1016/0950-4230(96)00016-2)
- 214) B. Ruj, P. K. Chatterjee, 2012. Toxic release of chlorine and off-site emergency scenario - A case study, J. Loss Prevent. Proc. 25, 650-653. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2012.01.002>
- 215) SAFER Systems, 2008. Overview of applications and modelling processes.
- 216) E. Salzano, A. Basco, 2015. Simplified model for the evaluation of the effects of explosions on industrial target, J. Loss Prevent. Proc. 37, 119-123.
- 217) S. S. R. Shekhar, C. V. Srinivas, P. T. Rakesh, R. Deepu, P. V. V. P. Rao, R. Baskaran, B. Venkatraman, 2019. Online nuclear emergency response system for consequence assessment and decision support in the early phase of nuclear accidents -simulations for postulated events and methodology validation. Prog. Nuc. Energy. 119, 103177.
- 218) Y. Shen, W. Qingsong, W. Yan, J. Sun, 2015. An evacuation model coupling with toxic effect for chemical industrial park, J. Loss Prevent. Proc. 33, 258-265.
- 219) S. Stenzel, K. B. Stanzer, 2010. Dispersion modelling of accidental toxic gas releases- a model comparison study. HARMO 13, 455-459.

https://www.harmo.org/Conferences/Proceedings/_Paris/publishedSections/H13-081-abst.pdf (accessed 13 January 2022)

- 220) M. M. V. D. Voort, A. J. J. Klein, M. D. Maaijer, A. C. V. D. Berg, J. R. V. Deursen, N. H. A. Versloot, 2007. A quantitative risk assessment tool for the external safety of industrial plants with a dust explosion hazard, *J. Loss Prevent. Proc.* 20, 375-386.
- 221) H. Wiitlox, 2014. Overview of consequence modelling in the hazard assessment package PHAST. <https://www.researchgate.net/publication/242554994>
- 222) J. C. A. Windhorst, 2017. Engineering aspects of the preparation for managing accidental Hydrogen Sulphide releases at a process site, *J. Loss Prevent. Proc.* 50, 283-289.
- 223) H. W. M. Witlox, M. Fernandez, M. Harper, A. Oke, J. Stene, Y. Xu, 2018. Verification and validation of Phast consequence models for accidental releases of toxic or flammable chemicals to the atmosphere, *J. Loss Prevent. Proc.* 55, 457-470.
<https://doi.org/10.1016/j.jlp.2018.07.014>
- 224) B. Yoo, S. D. Choi, 2019. Emergency evacuation plan for hazardous chemicals leakage accidents using GIS-based risk analysis techniques in South Korea. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 16, 1948. <https://doi.org/10.3390/ijerph16111948>
- 225) N. Zhang, X. Y. Ni, H. Huang, M. Duarte, 2017. Risk-based personal emergency response plan under hazardous gas leakage: Optimal information dissemination and regional evacuation in metropolises. *Physica A* 473, 237-250.

4.3.3 毒ガス濃度の閾値の設定および拡散範囲の表示 226)

- 226) U.S. Department of Transportation, Transport Canada, Secretaria de comunicaciones y transportes, 2016. Emergency Response Guidebook.
<https://www.phmsa.dot.gov/sites/phmsa.dot.gov/files/docs/ERG2016.pdf> (accessed 13 January 2022)

4.4.2 クラスター分析 227), 228)

- 227) S. Godara, R. Singh, S. Kumar, 2017. Proposed density based clustering with weighted Euclidean distance. *Int. J. Adv. Res. in Comp. Sci. and Software Energy.* 409-412.
https://www.researchgate.net/profile/Rishi-Singh-7/publication/319125263_Proposed_Density_Based_Clustering_with_Weighted_Euclidean_Distance/links/5a5ee79ca6fdcc68fa9936d2/Proposed-Density-Based-Clustering-with-Weighted-Euclidean-Distance.pdf (accessed 13 January 2022)
- 228) A. S. Shirkhorshidi, S. Aghabozorgi, T. Y. Wah, 2015. A comparison study on similarity and dissimilarity measures in clustering continuous data.
DOI: 10.1371/journal.pone.0144059

4.4.4 推算結果の妥当性検討 229)~236)

- 229) V. Hoolohan, A. S. Tomlin, T. Cockerill, 2018. Improved near surface wind speed predictions using Gaussian process regression combined with numerical weather predictions and observed meteorological data. *Renew. Energy*. 126, 1043-1054.
DOI: 10.1016/j.renene.2018.04.019
- 230) E. Cadenas, W. Rivera, R. Campos-Amezcuca, R. Cadenas, 2016. Wind speed forecasting using the NARX model case: La Mata, Oaxaca, Mexico. *Neural Comput. Appl.* 27, 2417-2428. <https://doi.org/10.1007/s00521-015-2012-y>
- 231) N. Chen, Z. Qian, X. Meng, 2013. Multistep wind speed forecasting based on Wavelet and Gaussian processes. *Math. Probl. Energy*. 2013, 461983.
<https://doi.org/10.1155/2013/461983>
- 232) J. Hu, J. Wang, 2015. Short-term wind speed prediction using empirical wavelet transform and Gaussian process regression. *Energy*. 93, 1456-1466.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.10.041>
- 233) P. Louka, G. Galanis, N. Siebert, G. Kariniotakis, P. Katsafados, I. Pytharoulis, G. Kallos, 2008. Improvements in wind speed forecasts for wind power prediction purposes using Kalman filtering. *J. Wind Energy. Ind. Aerod.* 96, 2348-2362. <https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-00505993/document> (accessed 13 January 2022)
- 234) J.L. Torres, A. García, M. D. Blas, A. D. Francisco, 2005. Forecast of hourly average wind speed with ARMA models in Navarre (in Spain). *Sol. Energy*. 79, 65-77.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.09.013>
- 235) D. Wang, H. Luo, O. Grunder, Y. Lin, 2017. Multi-step ahead wind speed forecasting using an improved wavelet neural network combining variational mode decomposition and phase space reconstruction. *Renew. Energy*. 113, 1345-1358.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.06.095>
- 236) C. Zhang, H. Wei, X. Zhao, T. Liu, K. Zhang, 2016. A Gaussian process regression based hybrid approach for short-term wind speed prediction. *Energy. Convers. Manag.* 126, 1084-1092. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.08.086>

付録

付録 1：安全弁口径推算詳細モデルシミュレーションコード

ISO モデルに滞留量の変化および排ガスラインの影響を考慮したモデルコード
(Aspen Custom Modeler > Simulation > Custom modeling > Models)

Model JIS

```
//Exhaust gas line//
```

```
A_Exhaust_line      As yesno;
```

```
//input parameter//
```

```
d0                   As RealVariable(Fixed,0);//diameter of SV[m]
```

```
d0_exhaust           As RealVariable(Fixed,0.1);//diameter of Exhaust line[m]
```

```
Pset                  As RealVariable(fixed,500000);//set pressure of SV[PaA]
```

```
Pset_exhaust         As RealVariable(fixed,110000);//set pressure of exhaust[PaA]
```

```
//definition//
```

```
A                    As RealVariable(Fixed,0.4);
```

```
A_g_ratio            As RealVariable;
```

```
A_l_ratio            As RealVariable;
```

```
A0                   As RealVariable;
```

```
A0_all               As RealVariable;
```

```
A0_exhaust           As RealVariable;
```

```
A0_exhaust_g         As RealVariable;
```

```
A0_exhaust_l         As RealVariable;
```

```
A0_g                 As RealVariable;
```

```
A0_g_all             As RealVariable;
```

```
A0_l                 As RealVariable;
```

```
A0_l_all            As RealVariable;
```

```
Av                   As RealVariable;
```

```
C                    As RealVariable;
```

```
C_1ph                As RealVariable;
```

```
C_2ph                As RealVariable;
```

```
C_2ph_numerator     As RealVariable;
```


C0	As RealVariable(fixed, 1.5);
conc_limit_MEKPO	As RealVariable;
conc_MEKPO	As RealVariable;
Cp_g	As cp_mol;//[kJ/kmol/K]
Cp_g_0	As cp_mol;//[kJ/kmol/K]
Cp_l	As RealVariable(lower:1,upper:1e37);//[J/kg/K];
Cp_l_0	As RealVariable;//[J/kg/K];
Cp_l_0_mol	As cp_mol;//[kJ/kmol/K]
Cp_l_mol	As cp_mol;//[kJ/kmol/K]
Cv_g	As cv_mol;//[kJ/kmol/K]
Cv_g_0	As cv_mol;//[kJ/kmol/K]
D	As RealVariable;
d_T	As RealVariable(initial, 1);//[1/K/sec]
delta_hl_enth	As RealVariable;//
delta_hv	As RealVariable;// (Fixed,600703);[J/kg]
delta_hv_0	As RealVariable;// (Fixed,600703);[J/kg]
delta_hv_corr	As RealVariable;// (Fixed,600703);[J/kg]
delta_hv_enth	As RealVariable;
deltaV	As RealVariable;//[m3]
dIf	As RealVariable(initial,1e-10);
dM_MEKPO	As RealVariable(initial, -1e-10);//[kg/sec]
dM_MEKPO_liqout	As RealVariable;//[kg/sec]
dMass_DMP	As RealVariable;//[kg]
dMass_l	As RealVariable(initial,0);
dMass_TOL	As RealVariable;//[kg]
dMass_v	As RealVariable(initial,0);
dMm_MEKPO	As RealVariable(initial, -1e-5);//[mol/sec]
dMol_DMP	As RealVariable(initial, 1e-5);//[mol]
dMol_TOL	As RealVariable(initial, 1e-5);//[mol]
dP_vapor	As RealVariable;//; //
dPdt	As RealVariable;//[Pa/sec] vapor pressure increasing rate
dPdt_flow_gas	As RealVariable;//[kg/sec] vapor pressure increasing rate
dPdt_flow_liq	As RealVariable;//[kg/sec] release liquid velocity
dPdt_flow_total	As RealVariable;//[kg/sec] release gas and liquid velocity
dPdt_gas	As RealVariable(initial,1e-5);//[kg/sec] gas generation rate
dPdt_vap	As RealVariable;//[kg/sec]

dPdt_vap_gas	As RealVariable;//[kg/sec]
dPexp_dt	As RealVariable;//[kg/sec]
dPgas_dt	As RealVariable(initial,1);//[kg/sec]
drho_g	As RealVariable(initial,1);
dPtot_dt	As RealVariable(initial,1e-5);//[kg/sec]
dPvap_comp(Componentlist)	As RealVariable(initial,10000);//[Pa/sec]
dPvap_comp_1(Componentlist)	As RealVariable;//[Pa/sec]
dPvap_comp_2(Componentlist)	As RealVariable;//[Pa/sec]
dPvap_comp_3(Componentlist)	As RealVariable;//[Pa/sec]
dPvap_dt	As RealVariable(initial,1);//[kg/sec]
dPvap_free	As RealVariable(initial, 1);//[Pa]
dPvap_kg(Componentlist)	As RealVariable;//[kg/sec]
dPvap_total	As RealVariable;//[Pa/sec]
dPvap_total_kg	As RealVariable;//[kg/sec]
dPvapdt	As RealVariable;//[bar]
dPvaps(Componentlist)	As RealVariable(initial, 1e-10);
dPvaps_comp(Componentlist)	As RealVariable(initial,10000);//[Pa/sec]
dPvaps_minus1(Componentlist)	As RealVariable(initial, 1e-10);
dTdt	As RealVariable;//[K/min] self heating rate
dtime	As RealVariable(initial, 1);
dx_mol(Componentlist)	As RealVariable(initial,0);
epsilon	As RealVariable(lower:1e-10, upper:1e37);
epsilon_seat	As RealVariable(lower:1e-10, upper:1e37);
epsilon0	As RealVariable(lower:1e-10, upper:1e37);
eta	As RealVariable(lower:1e-10, upper:1e37);
eta_b	As RealVariable(lower:1e-10, upper:1e37);
eta_crit	As RealVariable(lower:1e-10, upper:1e37);
eta_crit_2ph	As RealVariable(lower:1e-10, upper:1e37);
F_capacity_l	As RealVariable;//[kg/hr]
F_capacity_l_all	As RealVariable;
F_capacity_l_exhaust	As RealVariable;
F_capacity_v	As RealVariable;//[kg/hr]
F_capacity_v_all	As RealVariable;
F_capacity_v_exhaust	As RealVariable;
F_capacity_v_exhaust_gasonly	As RealVariable;
F_generate_l	As RealVariable;//[kg/hr]

F_generate_l_exhaust	As RealVariable;
F_generate_v	As RealVariable;//[kg/hr]
F_generate_v_exhaust	As RealVariable;
F_generate_v_vl	As RealVariable;//[-]
Gamma0	As RealVariable;
gn	As RealVariable(Fixed,9.8);
h_	As enth_mol;//[GJ/kmol]
h_comp_l(Componentlist)	As enth_mol;//[GJ/kmol]
h_comp_v(Componentlist)	As enth_mol;//[GJ/kmol]
h_comp_vl(Componentlist)	As RealVariable;//[GJ/kmol]
h_vapor	As enth_mol;//[GJ/kmol]
hl	As enth_mol;//[GJ/kmol]
hl_	As enth_mol;//[GJ/kmol]
hv	As enth_mol;//[GJ/kmol]
hv_	As enth_mol;//[GJ/kmol]
hv_hl_Mw	As RealVariable;
Hvap	As RealVariable;// enthalpy of vaporization[J/mol]
k_inf	As RealVariable(Fixed,1.53);
kappa	As RealVariable(lower:1e-10,upper:1e37);
Kdr_2ph	As RealVariable;
Kdr_g	As RealVariable(Fixed,0.77);
Kdr_l	As RealVariable(Fixed,0.5);
L	As RealVariable;//(Fixed,3);
Lf	As RealVariable;//(Fixed,0.6);
lf_crit	As RealVariable;
lf_fixed	As RealVariable(Fixed,0.6);//(Fixed,0.6);
M_MEKPO	As RealVariable;//[kg]
M0	As RealVariable;
Mass_l	As RealVariable;//[kg]
Mass_l_	As RealVariable;//[kg]
Mass_l_fixed	As RealVariable(fixed, 4148);//[kg]
Mass_l_out	As RealVariable;
Mass_v	As RealVariable;
Mass_v_out	As RealVariable;
Ml	As RealVariable;//[kmol] Liquid molar hodlup
ML_ARSSST	As RealVariable(Fixed,5/1000);

Mm_MEKPO	As RealVariable;//[mol]
Mmc_MEKPO	As RealVariable(initial, 1162);
Mol_DMP_now	As RealVariable;//[mol]
Mol_TOL_now	As RealVariable;//[mol]
msv_1ph	As RealVariable;
msv_2ph	As RealVariable;
msv_capacity_1	As RealVariable;
msv_crit	As RealVariable;
msv_1	As RealVariable;//total flow rate of liquid phase
msv_1_exhaust	As RealVariable;//flow rate of liquid phase from exhaust line
msv_1_SV	As RealVariable;//flow rate of liquid phase from SV
msv_v	As RealVariable;//total flow rate of vapor phase
msv_v_exhaust	As RealVariable;//flow rate of vapor phase from exhaust line
msv_v_SV	As RealVariable;//flow rate of vapor phase from SV
mu	As RealVariable;
Mv	As RealVariable;//[kmol] Vapor molar hodlup
Mw	As molweight;//[kg/kmol]
Mw_MEKPO	As RealVariable;//[g/mol]
Mw_vapor	As RealVariable;//[g/mol]
Mwl	As molweight;//[kg/kmol]
Mwl_	As RealVariable(initial, 1);//[g/mol//sec]
Mwl_prev	As RealVariable(initial, 1);//[g/mol//sec]
Mws(Componentlist)	As molweight;//
Mwv	As molweight;//[kg/kmol]
Mwv_	As RealVariable;//[g/mol]
N	As RealVariable(Fixed,1);
N_2ph	As RealVariable;
n1	As RealVariable;//[mol]
n2	As RealVariable;//[mol]
omega	As RealVariable(lower:1e-10, upper:1e37);
omega_eq	As RealVariable;
Patm	As RealVariable(Fixed,0.1013);//[MPa]
Pb	As RealVariable(Fixed,101300);
Pback	As RealVariable(Fixed,101300);//[Pa]
Pbar	As pressure;
phi_min1	As RealVariable;

phi_min2	As RealVariable;
pi	As RealParameter(3.141592);
Pmax	As RealVariable;
Preac	As RealVariable(initial, 101300);
Pref	As pressure;
Psv_cal	As pressure;
Pvap	As pressure;
Pvap_free	As RealVariable;//[Pa]
Pvaps(Componentlist)	As Pressure;
Pvaps_comp(Componentlist)	As RealVariable;
Pvaps_comp_total	As RealVariable;
Pvaps_minus1(Componentlist)	As Pressure;
Qdecomp	As RealVariable;
Qlat	As RealVariable;
Qm_1ph_out	As RealVariable;//(initial,0);
Qm_2ph_out	As RealVariable;//(initial,0);
Qm_g_out	As RealVariable;//(initial,0);
Qm_g_out_2ph	As RealVariable;
Qm_l_out	As RealVariable;//(initial,0);
Qm_v_out	As RealVariable;//(initial,0);
Qreac	As RealVariable;
Qsen	As RealVariable;
reac_K	As RealVariable;
rho_g	As dens_mass;//[kg/m3]
rho_g_0	As dens_mass;//[kg/m3]
rho_l	As dens_mass;
rho_l_0	As dens_mass;//[kg/m3]
sigmal	As surf_tens;
sigmal_0	As surf_tens;
T	As temperature;
T_1	As temperature;
T0	As RealVariable;
T0_inv	As RealVariable;//[1/K]
tan_factor_conc	As RealVariable;
tan_factor_eta	As RealVariable;
tan_factor_Pset	As RealVariable;//tanh curve tuning parameter

tan_factor_void	As RealVariable;//tanh curve tuning parameter
tan_factor_void_l	As RealVariable;//tanh curve tuning parameter
tan_factor_void_v	As RealVariable;//tanh curve tuning parameter
tanh_eta	As RealVariable;
tanh_void	As RealVariable;
tanh_void_l	As RealVariable;
tanh_void_v	As RealVariable;
tanhConc	As RealVariable;
tanhPset	As RealVariable;
tanhPset_exhaust	As RealVariable;
Tstd	As temperature(Fixed,25);
tttt	As RealVariable;
u_inf	As RealVariable;
ug	As RealVariable;
ug_	As RealVariable(initial,0);
ug_0	As RealVariable(initial,0);
ug_cal	As RealVariable;
V	As RealVariable;
v_2ph	As RealVariable;
V_ARSST	As RealVariable(Fixed,340/10^6);
V_g	As RealVariable;
V_g_ratio	As RealVariable;
V_l_ratio	As RealVariable;
v0	As RealVariable;
V1	As RealVariable;//[m3]
V2	As RealVariable;//[m3]
vf	As vapfraction;
vg	As RealVariable;
vg_0	As RealVariable;
Vg_ARSST	As RealVariable;
vl	As RealVariable;
vl_0	As RealVariable;
Vl_ARSST	As RealVariable;
Vl0	As RealVariable;
Vmax	As RealVariable;
void	As RealVariable;

```

void_crit           As RealVariable;
void_diff          As RealVariable;
x(Componentlist)   As molefraction;
x_(Componentlist)  As RealVariable(initial, 1);//[mol/mol/sec]
x_DMP              As RealVariable(initial, 1e-10);
x_DMP_prev         As RealVariable;
x_mol(Componentlist) As RealVariable;
x_quality          As RealVariable;
x_TOL              As RealVariable(initial, 1e-10);
x_TOL_prev         As RealVariable;
x0                 As RealVariable;
xm(Componentlist)  As massfraction;
xxxx              As RealVariable;
yyyy              As RealVariable;
y(Componentlist)   As molefraction;
ym(Componentlist)  As massfraction;
z(Componentlist)   As molefraction;

```

```

Call (y,x,vf,hv,hl) = pFlash(T,pbar,z);
Call (Mw)           = pMolWeight(z);//[kg/kmol]
Call (Mwv)          = pMolWeight(y);//[kg/kmol]
Call (Mwl)          = pMolWeight(x);//[kg/kmol]
Call (rho_g)        = pDens_Mass_Vap(T,Pbar,y);
Call (rho_l)        = pDens_Mass_Liq(T,Pbar,x);
Call (Cp_l_mol)     = pCp_Mol_Liq(T,pbar,x);
Call (Cp_g)         = pCp_Mol_Vap(T,pbar,y);
Call (Cv_g)         = pCv_Mol_Vap(T,pbar,y);
Call (hv_)          = pEnth_Mol_Vap(T,pbar,y);//[GJ/kmol]
Call (hl_)          = pEnth_Mol_Liq(T,pbar,x);//[GJ/kmol]
Call (sigmal)       = pSurf_Tens(T,pbar,x);//[dyn/cm?]
Call (Pvap)         = pVap_Pressure(T,x);//[bar]
Call (Pvaps)        = pVap_Pressures(T);//[bar]
Call (Pvaps_minus1) = pVap_Pressures(T_1);//[bar]
Call (h_comp_v)     = pEnth_Molar(T,pbar,1);//[bar]
Call (h_comp_l)     = pEnth_Molar(T,pbar,0);//[bar]

```

```

tttt = time;
dtime = $tttt;

Mwl_prev = Mwl - $Mwl;
Mwv_ = Mwv;//avoid of singular
Mw_MEKPO = Mws("MEKPO");//avoid of singular

x_TOL = $x("TOLUENE");//[mol/mol/sec]
x_DMP = $x("DMP");//[mol/mol/sec]

M_MEKPO = x("MEKPO") * (Mw_MEKPO/1000) * (Mass_l/(Mwl/1000));//[kg]
dM_MEKPO = $M_MEKPO;//[kg/sec]
dM_MEKPO_liqout = msv_l/3600 * xm("MEKPO");//[kg/sec]

Mol_TOL_now = x("TOLUENE") * (Mass_l/(Mwl/1000));//[mol]
Mol_DMP_now = x("DMP") * (Mass_l/(Mwl/1000));//[mol]

dMol_TOL = $Mol_TOL_now;//[mol/sec]
dMol_DMP = $Mol_DMP_now;//[mol/sec]
dMass_TOL = dMol_TOL * (Mws("TOLUENE")/1000);//[kg/sec]
dMass_DMP = dMol_DMP * (Mws("DMP")/1000);//[kg/sec]

dPdt_flow_gas = msv_v/3600;//[kg/sec]
dPdt_flow_liq = msv_l/3600;//[kg/sec]
dPdt_flow_total = dPdt_flow_gas + dPdt_flow_liq;//[kg/sec]
dPdt_gas=1.665*dM_MEKPO*(-1)/Mw_MEKPO*34.5+$x("MEKPO")*(-1)*1e-30;
//[kg/sec] reduce valiation of MEKPO of liquid release
dPdt_vap = Qlat / delta_hv;
//[kg/sec] vapor pressure of "component of liquid phase"
dPdt_vap_gas = dPdt_vap + dPdt_gas;//[kg/sec]
dPdt = dPdt_vap_gas / (Mwv/1000) * 8.314 * T0 / V_g;//[Pa/sec]

dTdt = $T*60;//[K/min]

```



```

Qdecomp = 1615605;//[J/kg]
Qreac = Qdecomp * (dM_MEKPO*(-1) - dM_MEKPO_liqout);//[J/sec]
Qsen = Cp_1 * dTdt/60 * Mass_1;//[J/sec]
Qlat = Qreac - Qsen;//[J/sec]

pbar = Preac/101300;//[just for call of rho_g and rho_l]
Pref = Pvap * 10;
kappa = Cp_g / Cv_g;

x_mol = x*(Ml*1000);//[mol]
dx_mol = $x_mol;//[mol/sec]
dPvaps = $Pvaps * 100000;//[Pa/sec]
dPvaps_minus1 = $Pvaps_minus1 * 100000;//[Pa/sec]
dPvap_comp = $x;//[Pa/sec]
dPvap_comp_1 = Pvaps*100000*$x;//[Pa/sec]
dPvap_comp_2 = dPvaps*$x;//[Pa/sec]
dPvap_comp_3 = (-1) * dPvaps*$x;//[Pa/sec]
dPvap_total = sigma(dPvap_comp);//[Pa/sec]
dPvap_total_kg = dPvap_total * V_g / ((Mw_vapor/1000) * 8.314 * T0);//[kg/sec]

Pvaps_comp = Pvaps*$x;
dPvaps_comp = $Pvaps_comp;
T0_inv = 1/T0;
T_1 = T-1;
d_T = $T0_inv;
Pvaps_comp_total = (-1)*8.314*sigma(dPvaps_comp)/d_T;

h_comp_vl = h_comp_v/(Mws/1000) - h_comp_l/(Mws/1000);

Mw_vapor = sigma((dPvaps*$x/sigma(dPvaps*$x)*Mws));//[J/mol]
dP_vapor = sigma(Pvaps*$x - Pvaps_minus1*$x)*1e5/Preac*8.314*T0*T0;//[J/mol]

delta_hl_enth = sigma(h_comp_1*$x*(Ml*1000)/(xm*Mass_1))*1e6;
delta_hv_enth = sigma(h_comp_v*$y*(Mv*1000)/(ym*Mass_v))*1e6;
delta_hv = dP_vapor/(Mwv/1000);//[J/kg]
delta_hv_corr = sigma(dPvaps*$x)/(dTdt/60)/sigma(Pvaps_comp*1e5)*8.314*T0*T0;

```

$$Cp_1 = Cp_{1_mol} / Mwl * 1000;$$

$$V = L * pi * D^2 / 4;$$

$$T0 = T + 273.15;$$

///
calculation for gas single phase flow

$$eta_crit = (2 / (kappa + 1))^{(kappa / (kappa - 1))};$$

$$C_{1ph} = (kappa / (kappa - 1)) * (eta_crit^{(2 / kappa)} - eta_crit^{((kappa + 1) / kappa)})^{(1 / 2)};$$

$$msv_{1ph} = Kdr_g * C_{1ph} * (2 * Preac / v_g)^{(1 / 2)}; // [kg/m^2/sec] blow off capacity$$

///
calculator for two phase flow

$$epsilon = 1 - lf;$$

$$v_g = 1 / rho_g;$$

$$v_l = 1 / rho_l;$$

$$x_quality = epsilon * v_l / ((1 - epsilon) * v_g + epsilon * v_l);$$

$$v_{2ph} = \max(1e-6, x_quality * v_g + (1 - x_quality) * v_l);$$

$$omega_eq = \max(1e-6, x_quality * v_g / (kappa * v_{2ph}) + Cp_1 * Preac * T0 / v_{2ph} * ((v_g - v_l) / delta_hv)^2 * N);$$

$$eta = \max(eta_b, eta_crit_{2ph});$$

$$eta_b = pb / Preac;$$

$$eta_crit_{2ph} * eta_crit_{2ph} + (omega * omega - 2 * omega) * (1 - eta_crit_{2ph}) * (1 - eta_crit_{2ph}) + 2 * omega * omega * \log(eta_crit_{2ph}) + 2 * omega * omega * (1 - eta_crit_{2ph}) = 0;$$

$$N_{2ph} = \max(1e-6, (x_quality + Cp_1 * Preac * T0 * (v_g - v_l) / (delta_hv)^2 * \log(1 / eta_crit_{2ph}))^a);$$

$$omega = \max(1e-10, omega_eq * N_{2ph});$$

$$epsilon_seat = 1 - v_l / (v_{2ph} * (omega * (1 / eta - 1) + 1));$$

$$Kdr_{2ph} = Kdr_g * epsilon_seat + Kdr_l * (1 - epsilon_seat);$$

```

C_2ph_numerator = Max((omega*(loge(1/eta)) - (omega-1)*(1-eta))^(1/2), 1e-6);

C_2ph = Max(C_2ph_numerator / (omega*(1/eta - 1) + 1), 1e-6);

msv_2ph = Kdr_2ph * C_2ph * (2*Preac/v_2ph)^(1/2);//[kg/m2/sec]blow off capacity
////////////////////////////////////
V_g = V * epsilon;
A0 = d0 * d0 * pi / 4;
Av = pi * D^2 / 4;

ug_ = Qm_g_out * vg / Av;//[m/sec]
u_inf = k_inf * (sigma * gn * (rho_l - rho_g))^(1/4) / rho_l^(1/2);//[m/sec]
ug = ug_ / u_inf;//[m/sec]/[m/sec]

void_crit = ug / (2 + C0 * ug);
void = 1-If;
If_crit = 1 - void_crit;

////reaction stop
conc_limit_MEKPO = 0.001;
tan_factor_conc = 10000; //tuning from pressure range around the value (Pset - Preac) = 0
tanhConc = max(0,tanh((x("MEKPO"))-conc_limit_MEKPO)*tan_factor_conc));
reac_K = tanhConc * 1.190e10*exp(((-1)*104748/8.314)/(T+273.15))*conc_MEKPO;

////flow rate through SV
tan_factor_Pset = 0.01; //tuning from pressure range around the value (Pset - Preac) = 0
tanhPset = max(1e-10,tanh((Preac - Pset)*tan_factor_Pset));
tanhPset_exhaust = max(0,tanh((Preac - Pset_exhaust)*tan_factor_Pset));

tan_factor_void=100; //tuning from liquid level range around the value (void-void_crit)=0
tanh_void = max(0,tanh((void_crit - void)*tan_factor_void));
void_diff = void_crit - void;

////judgement of flow condition(two phase flow or gas single flow)
A0_g = A0 * A_g_ratio;
A0_l = A0 * A_l_ratio;

```

$$A0_exhaust = d0_exhaust * d0_exhaust * pi / 4;$$

$$A0_exhaust_l = A0_exhaust * A_l_ratio;$$

$$A0_exhaust_g = A0_exhaust * A_g_ratio;$$

$$V_g_ratio = \min(1, \max(1e-10, 1 - \tanh_void*(1-\epsilon)));$$

$$V_l_ratio = 1 - V_g_ratio;$$

$$A_g_ratio = V_g_ratio;$$

$$A_l_ratio = 1 - A_g_ratio;$$

Qm_g_out = Qm_1ph_out + msv_v/3600;//[kg/sec] for estimation of determination of release phase

Qm_v_out = Qm_1ph_out + msv_v/3600;//[kg/sec]for vapor value of stream in flow sheet

$$Qm_l_out = \max(0, msv_v/3600 * (vg/v_2ph - 1));$$

////total flow rate from the reactor

$$F_generate_v = Qm_v_out * 3600;//[kg/hr]$$

////////////////////////////////////

$$F_generate_l = Qm_l_out * 3600;//[kg/hr]$$

$$xxxx = \$Preac * V_g * (Mwv/1000) / 8.314 / (273.15 + T);$$

$$//(\tanh_void * msv_2ph * x_quality) * A0 * 3600;$$

$$yyyy = (Preac - Pset_exhaust) * V_g * (Mwv/1000) / 8.314 / (273.15 + T);$$

$$F_capacity_v = \max(0, (\tanh_void * msv_2ph * 1/(vg/v_2ph) + (1-\tanh_void) * msv_1ph) * A0 * 3600);//[kg/hr]$$

$$F_capacity_v_exhaust = \max(0, (\tanh_void * msv_2ph * 1/(vg/v_2ph) + (1-\tanh_void) * msv_1ph) * A0_exhaust * 3600);//[kg/hr]$$

$$F_capacity_l = \max(0, \tanh_void * msv_2ph * (1-1/(vg/v_2ph)) * A0 * 3600);//[kg/hr]$$

$$F_capacity_l_exhaust = \max(0, \tanh_void * msv_2ph * (1-1/(vg/v_2ph)) * A0_exhaust * 3600);//[kg/hr]$$

$$F_capacity_v_all = \tanh Pset * F_capacity_v + \tanh Pset_exhaust * F_capacity_v_exhaust;$$

$$F_capacity_l_all = \tanh Pset * F_capacity_l + \tanh Pset_exhaust * F_capacity_l_exhaust;$$

```

////change equation whether Exhaust line exist
if  A_Exhaust_line == "yes"
then
  Qm_1ph_out = max($Preac*V_g*(Mwv/1000)/8.314/(273.15+T),
    max(0, (tanhPset*((Preac-Pset)/dtime)+tanhPset_exhaust*
      ((Preac-Pset_exhaust)/dtime))*V_g*(Mwv/1000)/8.314/(273.15+T));
    // [kg/sec] validation of Press of reactor and multiple expansion effect of temperature rise
  msv_v = max(0, min(tanhPset_exhaust*F_generate_v, F_capacity_v_all));
    // [kg/hr] total flow rate of vapor from the reactor // actual blow off amount
  msv_l = max(0, min(tanhPset_exhaust*F_generate_l, F_capacity_l_all));
    // [kg/hr] total flow rate of vapor from the reactor // actual blow off amount
else
  Qm_1ph_out = max($Preac*V_g*(Mwv/1000)/8.314/(273.15+T),
    max(0, ((Preac-Pset)/dtime)*V_g*(Mwv/1000)/8.314/(273.15+T));
    // [kg/sec] validation of Press of reactor and expansion effect of temperature rise
  msv_v = max(0, min(tanhPset * F_generate_v, F_capacity_v));
    // [kg/hr] total flow rate of vapor from the reactor // actual blow off amount
  msv_l = max(0, min(tanhPset * F_generate_l, F_capacity_l));
    // [kg/hr] total flow rate of liquid from the reactor // actual blow off amount
endif

End

```

Aspen Dynamics と Aspen Custom Modeler を繋ぎ込むコード
(Aspen Custom Modeler > Simulation > Flowsheet)

CONSTRAINTS

```
// Flowsheet variables and equations...
```

```
dMass_v          as flow_mass (initial,0,lower:-1e37,upper:1e37);  
dMass_l          as flow_mass (initial,0,lower:-1e37,upper:1e37);  
Mass_v           as mass(lower:-1e37,upper:1e37);  
Mass_l           as mass(lower:-1e37,upper:1e37);  
Mass_v_out       as flow_mass(lower:-1e37,upper:1e37);  
Mass_l_out       as flow_mass(lower:-1e37,upper:1e37);  
Mass_total_balance as mass(lower:-1e37,upper:1e37);  
Mass_reactor     as mass(lower:-1e37,upper:1e37);  
Mass_out_cum     as mass(lower:-1e37,upper:1e37);
```

```
Mass_v = BLOCKS("REACTOR").Mass_v;  
$Mass_v = dMass_v;  
$Mass_l = dMass_l;  
Mass_v_out = BLOCKS("REACTOR").Out_P.Connection("VAP").F *  
BLOCKS("REACTOR").Mwv;
```

```
Mass_l_out = BLOCKS("REACTOR").Out_P.Connection("RESIDUE").F *  
BLOCKS("REACTOR").Mwl;
```

```
Mass_total_balance = Mass_reactor + Mass_out_cum;  
Mass_reactor = BLOCKS("REACTOR").Mass_v + BLOCKS("REACTOR").Mass_l;  
Mass_out_cum = STREAMS("VAP").SSensor(1).FmCum +  
STREAMS("RESIDUE").SSensor(1).FmCum - STREAMS("FEED").SSensor(1).FmCum;
```

```
BLOCKS("JIS").dMass_v : free;  
BLOCKS("JIS").dMass_v = dMass_v;  
BLOCKS("JIS").dMass_l : free;  
BLOCKS("JIS").dMass_l = dMass_l;  
BLOCKS("JIS").Mass_v : free;
```

```

BLOCKS("JIS").Mass_v = Mass_v;
BLOCKS("JIS").Mass_l : free;
BLOCKS("JIS").Mass_l = Mass_l;
BLOCKS("JIS").Mass_v_out : free;
BLOCKS("JIS").Mass_v_out = Mass_v_out;
BLOCKS("JIS").Mass_l_out : free;
BLOCKS("JIS").Mass_l_out = Mass_l_out;

BLOCKS("JIS").conc_MEKPO : Free;
BLOCKS("JIS").conc_MEKPO = BLOCKS("REACTOR").conc_mol("MEKPO");

BLOCKS("JIS").z : Free;
BLOCKS("JIS").z = BLOCKS("REACTOR").z ;

BLOCKS("JIS").xm : Free;
BLOCKS("JIS").xm = BLOCKS("REACTOR").xm ;

BLOCKS("JIS").ym : Free;
BLOCKS("JIS").ym = BLOCKS("REACTOR").ym ;

BLOCKS("JIS").Mass_l :Free;
BLOCKS("JIS").Mass_l = BLOCKS("REACTOR").Mass_l;

BLOCKS("JIS").T : Free;
BLOCKS("JIS").T = BLOCKS("REACTOR").T ;

BLOCKS("JIS").Preac: Free;
BLOCKS("JIS").Preac = BLOCKS("REACTOR").P * 100000;

BLOCKS("JIS").Mv: Free;
BLOCKS("JIS").Mv = BLOCKS("REACTOR").Mv;

BLOCKS("JIS").Ml: Free;
BLOCKS("JIS").Ml = BLOCKS("REACTOR").Ml;

BLOCKS("JIS").D : Free;

```

BLOCKS("JIS").D = BLOCKS("REACTOR").diam;

BLOCKS("JIS").L : Free;

BLOCKS("JIS").L = BLOCKS("REACTOR").L;

BLOCKS("JIS").lf : Free;

BLOCKS("JIS").lf = BLOCKS("REACTOR").liq_fr;

BLOCKS("JIS").msv_v : Free;

BLOCKS("JIS").msv_v = STREAMS("VAP").Fm;

BLOCKS("JIS").msv_l : Free;

BLOCKS("JIS").msv_l = STREAMS("RESIDUE").Fm;

BLOCKS("JIS").reac_K : Free;

BLOCKS("JIS").reac_K = BLOCKS("REACTOR").IRxnModel(1).K("1");

BLOCKS("JIS").h_ : Free;

BLOCKS("JIS").h_ = BLOCKS("REACTOR").h;

BLOCKS("JIS").Mmc_MEKPO : Free;

BLOCKS("JIS").Mmc_MEKPO = BLOCKS("REACTOR").Mmc("MEKPO");

BLOCKS("JIS").Mws : Free;

BLOCKS("JIS").Mws = BLOCKS("REACTOR").IRxnCfgModel(1).Mws;

END

反応器へのフィードを停止し、熱量を加えるタスクコード
(Aspen Custom Modeler > Simulation > Flowsheet)

```
Task flow_heat Runs At 36
  ramp(STREAMS("FEED").FmR,1e-5,36);
  ramp(BLOCKS("REACTOR").Qr,3,36);
End
```

反応器へ加えていた熱量を停止するタスクコード
(Aspen Custom Modeler > Simulation > Flowsheet)

```
Task heat_stop Runs At 720
  ramp(BLOCKS("REACTOR").Qr,0,36);
End
```

付録 2：暴走挙動検証実験装置仕様および実験の様子

反応暴走実験に使用した装置および部材等について、表および図の中に①～⑩で付番し、各ページに仕様を示す。

表. 反応暴走実験に使用した装置および部材等の一覧

番号	装置・部材等	ページ
①	ARSST 制御装置および電気回路	178
②	直流電源装置	179
③	内視鏡カメラ	180
④	サンプル容器内温度測定用熱電対	181
⑤	サンプル容器内圧力センサー	182
⑥	ヒーター用ニクロム線	183
⑦	ヒーター用ガラステープ	184
⑧	安全弁	185
⑨	SUS 密閉容器	186
⑩	SUS 密閉容器内圧力センサー	187

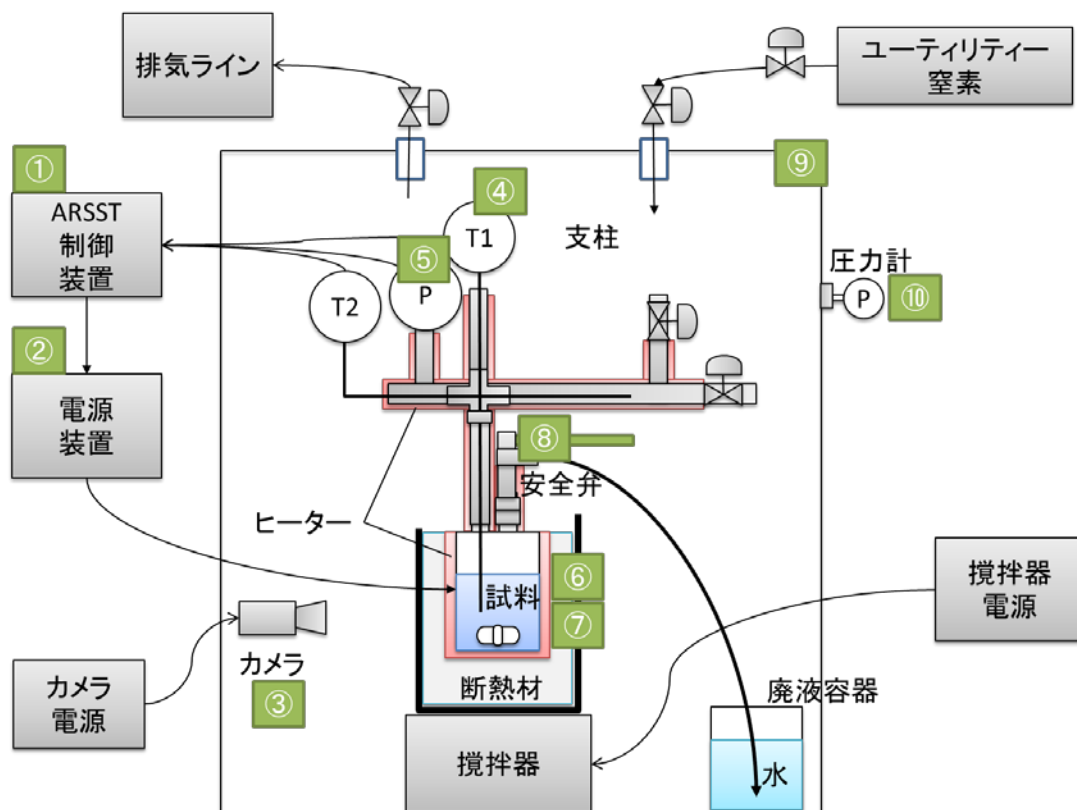
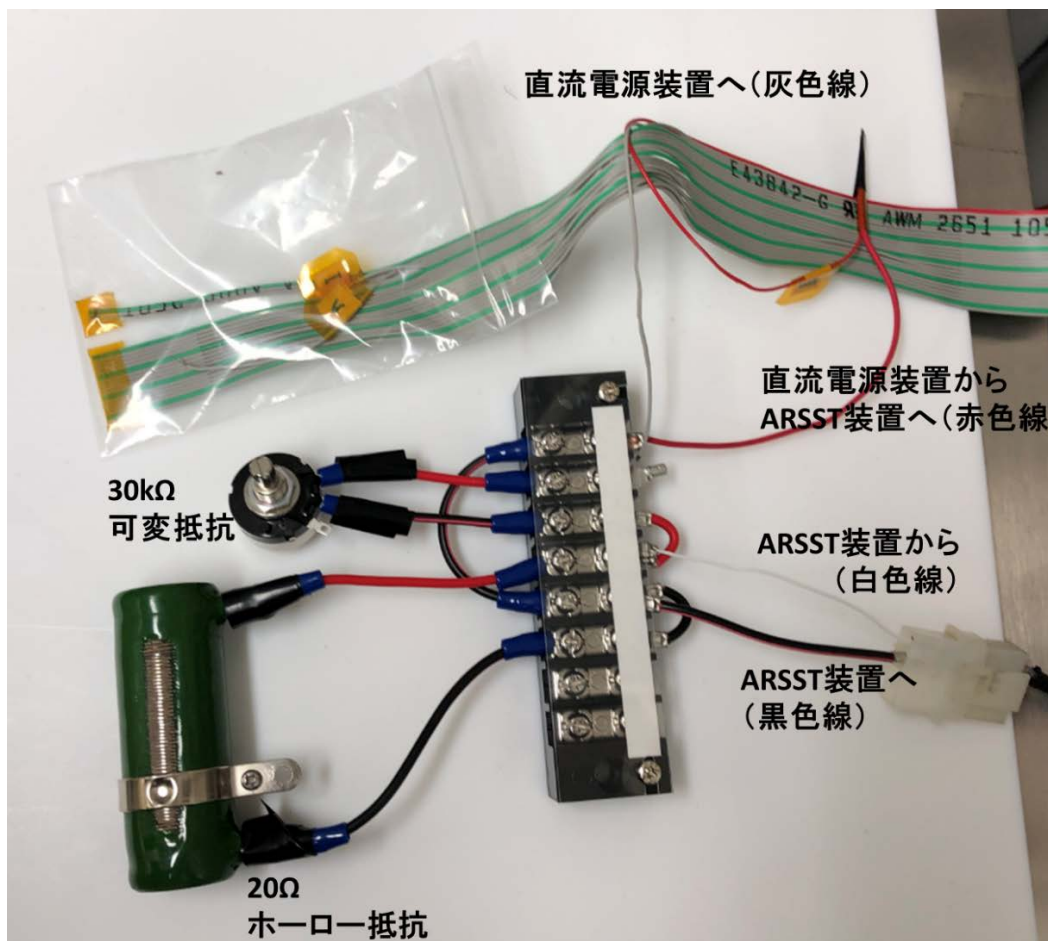
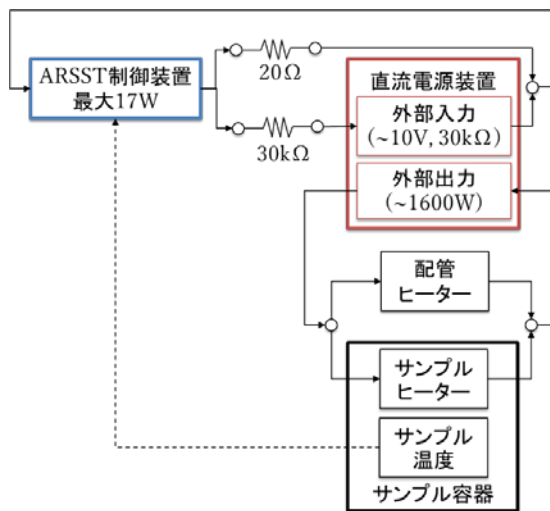


図. 反応暴走実験において各装置および部材等が使用されている場所

① ARSST 制御装置および電源回路

ARSST 制御装置（Fauske 社製）からの出力電圧を直流電源装置の入力レンジ（0～10V）に合わせるために作成した電気回路



② 直流電源装置

ワイドレンジ直流安定化電源 PWR1600L (菊水電子工業社製)



入力電源	AC100～240V
電力供給モード	定電圧供給モード 定電流供給モード 外部入力モード
最大出力電圧	80V
最大出力電流	100A
最大出力電力	1600W
外形寸法	450W×150H×470D mm
重量	15kg
保護機能	過電圧保護、過電流保護、 過電力保護、加熱保護、 電力制限

③ 内視鏡カメラ

ワイヤレス 内視鏡 500万画素 超薄型 1944P HD カメラ (DEPSTECH 社製)



画素数	500万画素
解像度	2592×1944ピクセル
撮影レート	30fps
焦点距離	7～40cm
ライト	6段階調整
バッテリー容量	3350mAh
作業時間	4～5時間
電源供給	コンセント接続可
ケーブル	半剛性ケーブル
接続方法	WiFi

④ サンプル容器内温度測定用熱電対

K熱電対を配管の中を通し、耐圧ガラス容器内へ設置することで、配管内気相部を減少させ（左図）、また配管からの取り出し口は、スウェジロックのテフロンフェルールで締め込むことで気密性を確保（右図）



⑤ サンプル容器内圧力センサー

K8-Pressure Sensor (ASHCROFT 社製)



型番	K85FO1MVF2100#
測定範囲	1000psi (6.8MPa)
応答時間	<5ms
精度 (温度の影響)	0.5%/±0.028%/F
出力信号	6~18mV/V
ダイヤフラム材質	17-4PH SS
本体材質	304 SS
重量	1oz (28g)

⑥ ヒーター用ニクロム線

ニクロム線 (サンコー電商社製)



太さ	0.8mm	0.32mm
導体抵抗	2.15Ω/m	13.4Ω/m
長さ	5m	5m
許容差	±6%	±7%
最高使用温度	1100°C	1100°C

⑦ ヒーター用ガラステープ

ガラスクロス粘着テープ (寺岡製作所製)



材質・基材	ガラスクロス
材質・粘着剤	シリコン系
破壊電圧	3kV
耐熱温度	180°C
厚み	0.18mm
幅×長さ	10mm×30m
引張強度	613N/25mm
電氣的性質	絶縁性

⑧ 安全弁

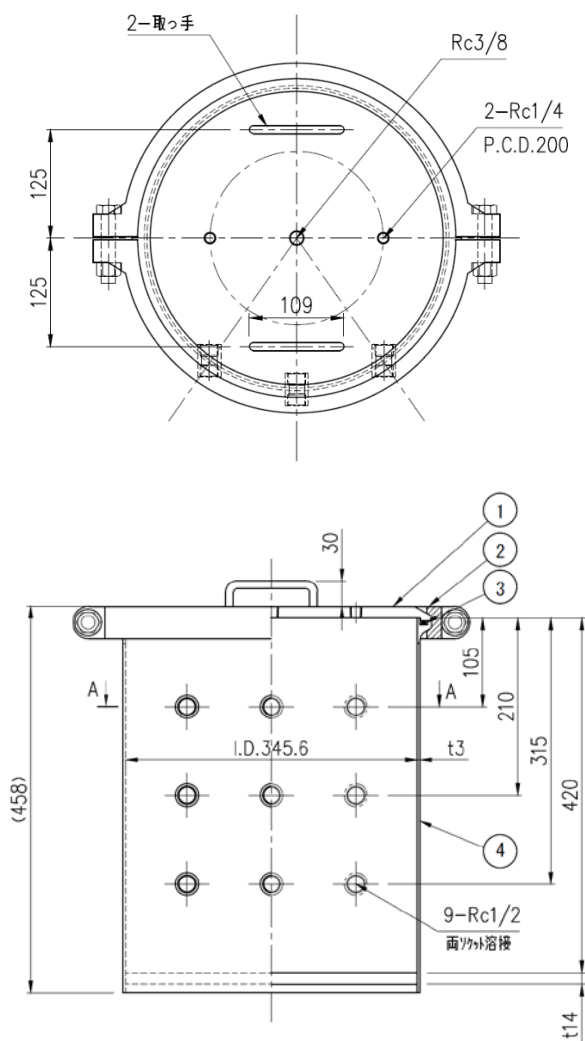
アングルチェックバルブ (山本産業社製)



本体材質	SUS316
シール材質	カルレッツ
耐熱温度 (シール材)	-18~327°C
使用圧力	真空~1MPa
接続部サイズ	Rc1/4
本体サイズ	65.5×22mm
クラッキング圧	3kPa~1MPa

⑨ SUS 密閉容器

TAB350 のカスタムモデル (ユニコントロールズ社製)



材質	SUS304
最大使用圧力	0.49MPa
蓋脱着方式	フェルールクランプ式
シール方式	Oリングシール式
Oリング材質	NBR
容量	39.3L
本体サイズ	458×345mm
板厚	3mm
重量	39.6kg

⑩ SUS 密閉容器内圧力センサー

圧力トランスミッター 520.9H0S03L401 (クローネ社製)



測定範囲	0~1MPa
測定温度	-40~135°C
応答時間	<2ms
接液部材質	SUS316L
精度	±0.5%FS
出力	4~20mA
電源	7~33VDC
ケーブル長	1.5m
接続	G1/4 オス

耐圧ガラス破裂時の様子

MEKPO の分解暴走により耐圧ガラスが破裂し、断熱材が飛散して SUS 容器密閉容器内に付着している様子。耐圧ガラス容器の周りに巻き付けたニクロム線ヒーター、プラスチックカップも引き裂かれた。また、SUS 密閉容器内には液体が存在せず、耐圧ガラス容器破裂時の相平衡破綻により全量気化したものと考えられる。





破裂の威力により装置全体が歪んだ状態



サンプルヒーター破損の様子



耐圧ガラス容器の接続部（中央継手）、ヒーター接続部（左右の切断されたニクロム線）

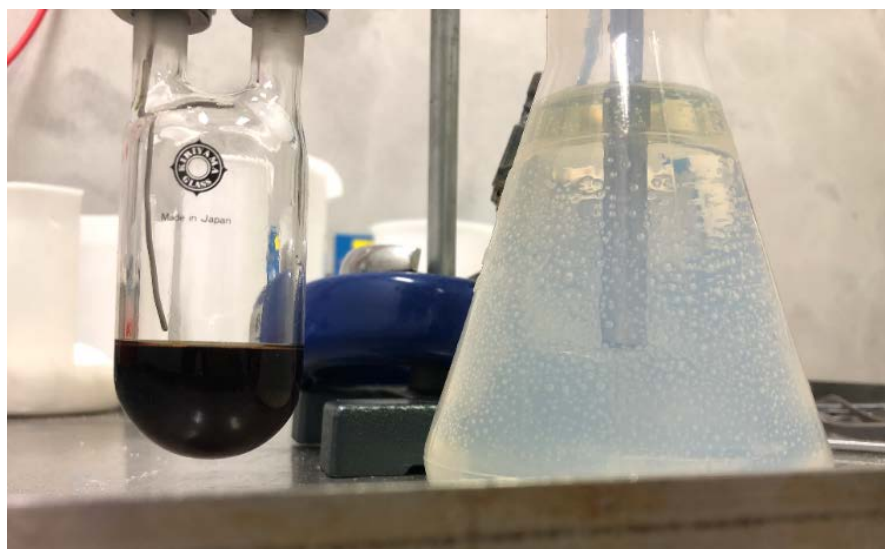


破裂の威力により裂けたプラカップ



粉破した耐圧ガラス容器

熱電対の位置が高く、反応終盤で気相部に露出した熱電対の様子



排ガスライン有りの実験終了後に、耐圧ガラス容器内の温度が低下することにより圧力が低下し、廃液容器内の水が逆流した様子



ヒーターへの電源供給は、2SQ ケーブル先端に圧着端子を取り付けてネジ止め



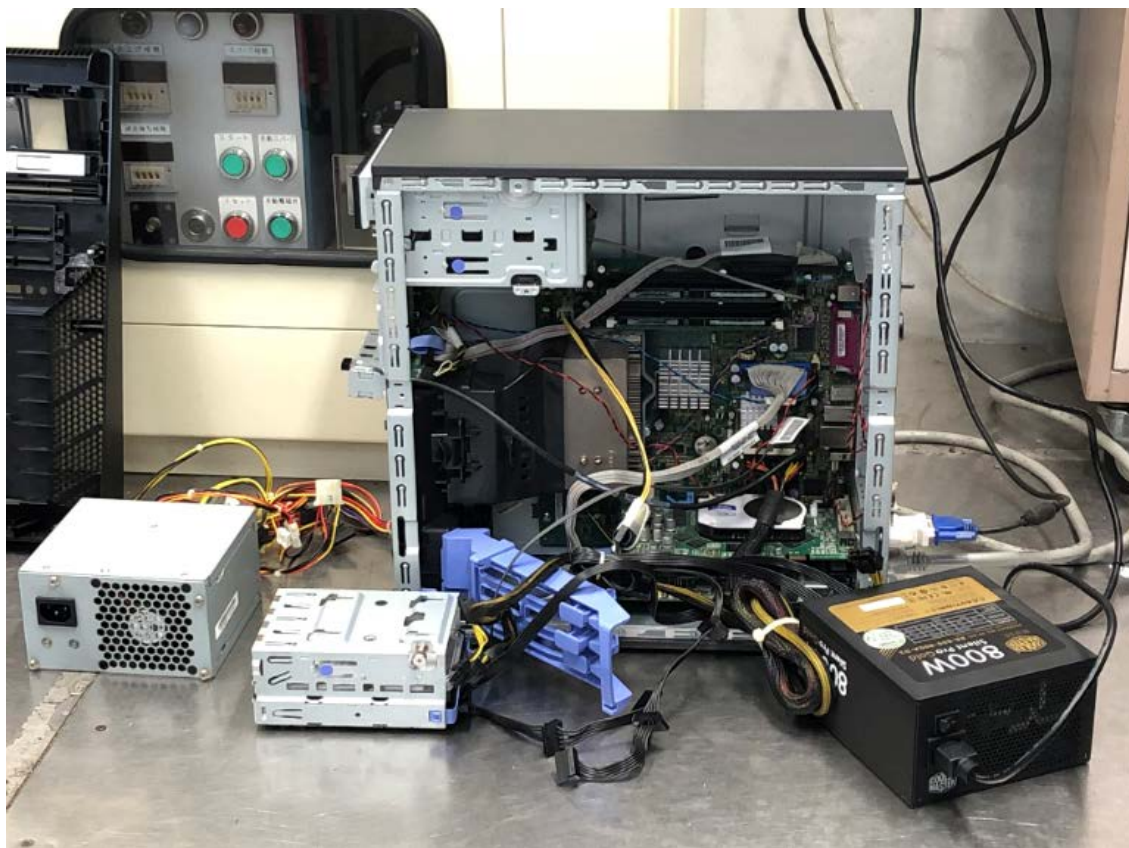
圧力センサーと内視鏡はケーブルを切断し、SUS 密閉容器背面から出して再び結線



ARSST のインターフェースを使用した実験操作機器周りの様子
(ARSST 制御装置、直流電源装置、ARSST 制御 PC・モニター等)



故障した ARSST 制御 PC (windows XP) の電源ユニットを交換することで、制御 PC を再び起動させることが出来、断熱制御システムを完成させた



燃焼ブース内の実験装置（排ガス処理中）とブース外の扉の様子



付録3：毒性物質漏洩時の緊急避難支援システムの VBA コード

オンラインモードで気象情報を収集して現在時刻の避難範囲を表示し、更にクラスター分析を行い、未来の避難距離を推算するプログラムコード

```
Option Explicit
```

```
Const YES As Integer = 1
```

```
Const NO As Integer = 0
```

```
Const KYORI As Integer = 1
```

```
Const HEIHOUKYORI As Integer = 2
```

```
Dim met_menu(7)
```

```
Function min(x As Double, y As Double) As Double
```

```
    If x < y Then
```

```
        min = x
```

```
    Else
```

```
        min = y
```

```
    End If
```

```
End Function
```

```
Function max(x As Double, y As Double) As Double
```

```
    If x > y Then
```

```
        max = x
```

```
    Else
```

```
        max = y
```

```
    End If
```

```
End Function
```

```

Sub subroutine_オンライン拡散計算のみ()

If Range("E26").Value = "オフライン" Then

    MsgBox "オフラインモードではオンライン用のボタンは使用できません→セル E26 を
    確認してください"

Else

Range("F26").Select
Range("F26") = 0

    Dim nc As Integer, method As Integer
    Dim i As Integer, j As Integer, m As Integer
    Dim d() As Double, rawdata() As Double
    Dim label As Integer, normalize As Integer
    Dim ws(7) As String, hname() As String, cluster_result As String
    Dim x1 As Double, y1 As Double, x2 As Double, y2 As Double, offsetx As Double
    Dim n As Integer
    Dim start As Integer, mstart1 As Integer, mstart2 As Integer, mend As Integer
    Dim vname() As String
    Dim jj As Integer, cluster As String
    Dim sum As Double
'    Dim i As Integer, j As Integer, m As Integer
    Dim k As Integer, kk As Integer, mstart As Integer
'    ReDim d(nc - 1, nc - 1)
    Dim ddd, eee, ggg, vvv, xxx As Variant

'    vvv = Range("F28").Value '日数：何日分計算するか
'    xxx = Range("F30").Value '時間：3 時間単位を何回計算するか

'    For ddd = 1 To vvv
        Call Macro2
'        Call 日照時間解析
'        For eee = 1 To xxx
'            Call クラスタ分析(hname(), rawdata(), d(), nc, m, method, label, normalize)

```

```

'      Call gline(x1, y1, x2, y2, offsetx)
'      Call get_data_matrix(hname(), rawdata(), n, m)
'      Call calc_d_matrix(rawdata(), d(), nc, m)

Sheets("入力条件").Select
'      Range("A49:M51").Select
'      Selection.Copy
'      Sheets("解析結果整理").Select
'      Range("A" & (eee * 3 + (ddd - 1) * 15)).Select
'      Selection.PasteSpecial Paste:=xlPasteValues, Operation:=xlNone, SkipBlanks _
'      :=False, Transpose:=False
Call 円の作成
Call 楕円の作成
'      Call グラフ表示
Call 避難範囲
Call sub1
'      Next

'      Call sub2
'      Range("G29").Value = Range("G29").Value - 3 * xxx
'      Next

End If

End Sub

Sub Macro1()
'
' Macro1 Macro
'
'

```

```
Dim objIE As Object
```

```
Sheets("入力条件").Select
```

```
'Range("A46").Select
```

```
'Selection.Hyperlinks(1).Follow NewWindow:=False, AddHistory:=True
```

```
'ActiveWorkbook.RefreshAll
```

```
Dim lVal
```

```
Dim oWinS
```

```
Dim objShell
```

```
Dim objWindowsShell
```

```
Set objShell = CreateObject("Shell.Application")
```

```
Set objWindowsShell = objShell.Windows()
```

```
Dim internet
```

```
Dim i_number
```

```
ReDim internet(0)
```

```
For Each oWinS In objWindowsShell
```

```
    If InStr(LCase(oWinS.FullName), "iexplore.exe") > 0 Then
```

```
        i_number = i_number + 1
```

```
        ReDim Preserve internet(i_number)
```

```
        Set internet(i_number) = oWinS
```

```
    End If
```

```
Next
```

```
For i_number = 2 To UBound(internet)
```

```
    internet(i_number).Quit
```

```
Next
```

```
Set oWinS = Nothing
```

```
Set objShell = Nothing
```

```
Set objWindowsShell = Nothing
```

```
'WScript.Quit
```



```
Sheets("日照時間").Select
Range("A3:AH140").Select
Selection.ClearContents
```

```
Dim fff As Variant
With Worksheets("日照時間")
```

```
    fff = Range("A2")
    With ActiveSheet.QueryTables.Add(Connection:=fff, Destination:=Range("A3"))
        .Name = fff
        .FieldNames = True
        .RowNumbers = False
        .FillAdjacentFormulas = False
        .PreserveFormatting = True
        .RefreshOnFileOpen = False
        .BackgroundQuery = True
        .RefreshStyle = xlInsertDeleteCells
        .SavePassword = False
        .SaveData = True
        .AdjustColumnWidth = True
        .RefreshPeriod = 0
        .WebSelectionType = xlEntirePage
        .WebFormatting = xlWebFormattingNone
        .WebPreFormattedTextToColumns = True
        .WebConsecutiveDelimitersAsOne = True
        .WebSingleBlockTextImport = False
        .WebDisableDateRecognition = False
        .WebDisableRedirections = False
        .Refresh BackgroundQuery:=False
```

```
    End With
```

```
End With
```

```
ActiveWorkbook.Connections("接続").Delete
```



```
Dim bbb As Variant
Sheets("風向風速").Select
Range("A3:L250").Select
Selection.ClearContents
```

```
'Range("A2").Select
'Selection.Hyperlinks(1).Follow NewWindow:=False, AddHistory:=True
```

```
With Worksheets("風向風速")
```

```
    bbb = Range("A2")
    With ActiveSheet.QueryTables.Add(Connection:=bbb, Destination:=Range("A3"))
        .Name = bbb
        .FieldNames = True
        .RowNumbers = False
        .FillAdjacentFormulas = False
        .PreserveFormatting = True
        .RefreshOnFileOpen = False
        .BackgroundQuery = True
        .RefreshStyle = xlInsertDeleteCells
        .SavePassword = False
        .SaveData = True
        .AdjustColumnWidth = True
        .RefreshPeriod = 0
        .WebSelectionType = xlEntirePage
        .WebFormatting = xlWebFormattingNone
        .WebPreFormattedTextToColumns = True
        .WebConsecutiveDelimitersAsOne = True
        .WebSingleBlockTextImport = False
        .WebDisableDateRecognition = False
        .WebDisableRedirections = False
        .Refresh BackgroundQuery:=False
    End With
```

```
End With
```

```
ActiveWorkbook.Connections("接続").Delete
```

```
Sheets("全天日射量").Select
Range("A3:AL250").Select
Selection.ClearContents
```

```
Dim ccc As Variant
With Worksheets("全天日射量")
```

```
    ccc = Range("A2")
    With ActiveSheet.QueryTables.Add(Connection:=ccc, Destination:=Range("A3"))
        .Name = ccc
        .FieldNames = True
        .RowNumbers = False
        .FillAdjacentFormulas = False
        .PreserveFormatting = True
        .RefreshOnFileOpen = False
        .BackgroundQuery = True
        .RefreshStyle = xlInsertDeleteCells
        .SavePassword = False
        .SaveData = True
        .AdjustColumnWidth = True
        .RefreshPeriod = 0
        .WebSelectionType = xlEntirePage
        .WebFormatting = xlWebFormattingNone
        .WebPreFormattedTextToColumns = True
        .WebConsecutiveDelimitersAsOne = True
        .WebSingleBlockTextImport = False
        .WebDisableDateRecognition = False
        .WebDisableRedirections = False
        .Refresh BackgroundQuery:=False
    End With
```

```
End With
```

```
ActiveWorkbook.Connections("接続").Delete
```

```
Sheets("大気データ収集").Select
Range("A100:Q3500").Select
Selection.ClearContents
```

```
Dim aaa, ii As Variant
With Worksheets("大気データ収集")
```

```
    For ii = 2 To 31
        aaa = Range("F" & ii)
        With ActiveSheet.QueryTables.Add(Connection:=aaa, Destination:=Range("A" & (100
* ii - 100)))
            .Name = _
            "import"
            .FieldNames = True
            .RowNumbers = False
            .FillAdjacentFormulas = False
            .PreserveFormatting = True
            .RefreshOnFileOpen = False
            .BackgroundQuery = True
            .RefreshStyle = xlInsertDeleteCells
            .SavePassword = False
            .SaveData = True
            .AdjustColumnWidth = True
            .RefreshPeriod = 0
            .WebSelectionType = xlEntirePage
            .WebFormatting = xlWebFormattingNone
            .WebPreFormattedTextToColumns = True
            .WebConsecutiveDelimitersAsOne = True
            .WebSingleBlockTextImport = False
            .WebDisableDateRecognition = False
            .WebDisableRedirections = False
            .Refresh BackgroundQuery:=False
        End With
    Next
End With
```

ActiveWorkbook.Connections("接続").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 1").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 10").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 11").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 12").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 13").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 14").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 15").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 16").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 17").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 18").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 19").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 2").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 20").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 21").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 22").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 23").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 24").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 25").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 26").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 27").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 28").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 29").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 3").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 4").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 5").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 6").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 7").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 8").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 9").Delete

End Sub

```
Sub クラスター分析(hname() As String, rawdata() As Double, d() As Double, nc As Integer, m As Integer, method As Integer, label As Integer, normalize As Integer)
```

```
Sheets("クラスター分析結果").Select
```

```
'nc:データの種類 (今回は 31 日分なので、nc=31)
```

```
Dim ws(7) As String, cluster_result As String
```

```
cluster_result = "クラスター分析結果"
```

```
'データ入力
```

```
get_data_matrix hname, rawdata, nc, m
```

```
Worksheets(cluster_result).Select
```

```
Rows("2:1000").Select
```

```
Selection.Delete Shift:=xlUp
```

```
Range("A1").Select
```

```
Dim row As Integer, col As Integer
```

```
Dim bfl As Double, apfl As Double, dist() As Double
```

```
Dim i As Integer, j As Integer, kg As Integer
```

```
Dim temp As Double, tmp As Double
```

```
Dim case_no() As Integer
```

```
Dim kgg() As Integer, pair1() As Integer, pair2() As Integer
```

```
Dim out As Range
```

```
ReDim k(nc)
```

```
ReDim case_no(nc)
```

```
ReDim dist(nc)
```

```
ReDim kgg(nc)
```

```
ReDim pair1(nc)
```

```
ReDim pair2(nc)
```

```
ReDim work(nc, nc)
```

```
ReDim c(nc)
```

```
row = 2
```

```
col = 2
```

```
calc_d_matrix rawdata, d, nc, m
```

```

Cells(row, col) = "クラスター分析の結果"
row = row + 2
Cells(row, col) = met_menu(method)
row = row + 3

For i = 0 To nc - 1
    k(i) = 1
    work(0, i) = i
    c(i) = i
Next i

For kg = 1 To nc - 1
    Dim p, q, first
    Dim ap, aq, dmin, fns

    first = YES
    For i = 0 To nc - 2
        If k(i) Then
            For j = i + 1 To nc - 1
                If k(j) Then
                    If first = YES Then
                        first = NO
                        p = i
                        q = j
                        dmin = d(j, i)
                    End If
                    If d(j, i) < dmin Then
                        p = i
                        q = j
                        dmin = d(j, i)
                    End If
                End If
            Next j
        End If
    Next i
Next i

```

```

Dim method_ As String
method_ = Worksheets("クラスター分析データ準備").Range("C1") ' enter "NN",
"WD", "CE"
    If method_ = "NN" Then
        For i = 0 To nc - 1
            If i <> p And i <> q And k(i) Then
                d(p, i) = min(d(p, i), d(q, i))
                d(i, p) = d(p, i)
            End If
        Next i
    ElseIf method_ = "WD" Then
        For i = 0 To nc - 1
            If i <> p And i <> q And k(i) Then
                d(p, i) = ((k(i) + k(p)) * d(p, i) + (k(i) + k(q)) * d(q, i) - k(i) * d(q,
p)) / (k(i) + k(p) + k(q))
                d(i, p) = d(p, i)
            End If
        Next i
    Else
        fns = k(p) + k(q)
        ap = k(p) / fns
        aq = k(q) / fns
        temp = ap * aq * d(q, p)
        For i = 0 To nc - 1
            If i <> p And i <> q And k(i) Then
                d(p, i) = ap * d(p, i) + aq * d(q, i) - temp
                d(i, p) = d(p, i)
            End If
        Next i
    End If

    For i = 0 To k(q) - 1
        work(k(p) + i, p) = work(i, q)
    Next i
    dist(kg) = dmin

```

```

pair1(kg) = p
pair2(kg) = q
k(p) = k(p) + k(q)
k(q) = 0
For i = 0 To nc - 1
    If c(i) = q Then
        c(i) = p
    End If
Next i
Next kg

```

'分析結果(左側の数値)の記載

```

Cells(row, col) = "Step"
Cells(row, col + 1) = "平方距離"
Cells(row, col + 2) = "距離"
Cells(row, col + 3) = "クラスター上側"
Cells(row, col + 4) = "クラスター下側"
row = row + 1
For i = 1 To nc - 1
    Cells(row, col) = i
    Cells(row, col + 1) = dist(i)
    Cells(row, col + 2) = Sqr(dist(i))
    Cells(row, col + 3) = pair1(i) + 1
    Cells(row, col + 4) = pair2(i) + 1
    row = row + 1
Next i

```

```

For i = 0 To nc - 1
    kgg(i) = work(i, 0)
Next i

```

```

If label = KYORI Then
    For i = 0 To nc - 1
        dist(i) = Sqr(dist(i))
    Next i
End If

```



```

row = 2
col = 10
fullgra nc, dist, kgg, pair1, pair2, label, normalize, row, col, hname
Range("a1").Select
End Sub

Function fullgra(nc As Integer, dist() As Double, _
    kgg() As Integer, pair1() As Integer, pair2() As Integer, label As Integer, _
    normalize As Integer, _
    row As Integer, col As Integer, hname() As String)
Dim i As Integer, j As Integer, widthx As Integer
Dim CasePos() As Double, NodePos() As Double
Dim DistLen As Double
Dim offsety As Double, offsetx As Double, factorx As Double, delta As Double, x As
Double
Dim rng As Range

ReDim CasePos(nc)
ReDim NodePos(nc)

Dim cellheight As Double
Dim halfheight As Double
Dim cellwidth As Double

DistLen = dist(nc)

row = row + 1

```

'分析結果(右側のグラフ)の表示

```
Cells(row, col - 2) = "No."  
Cells(row, col - 1) = "年月日"  
Set rng = Range(Cells(row + 1, col + 1), Cells(row + 1, col + 1))  
cellheight = rng.RowHeight  
halfheight = cellheight / 2  
cellwidth = rng.ColumnWidth  
offsety = rng.Top + halfheight  
offsetx = rng.Left  
widthx = cellwidth * halfheight * 5  
factorx = widthx / (DistLen + 1)
```

```
row = row + 1  
For i = 0 To nc - 1  
    For j = 0 To nc - 1  
        If kgg(i) = j Then  
            Exit For  
        End If  
    Next j  
    NodePos(j) = 0  
    CasePos(j) = i * cellheight + offsety  
    Cells(row, col - 2) = kgg(i) + 1  
    Cells(row, col - 1) = hname(kgg(i) + 1)  
    Cells(row, col) = ":"  
    row = row + 1  
Next i
```

```
gline 0, offsety - halfheight, (DistLen * factorx) * 1.05, offsety - halfheight, offsetx  
delta = round_cross(0, DistLen, 5)
```

```
For i = 0 To 10  
    x = i * delta * factorx  
    If x > (DistLen * factorx) * 1.05 Then Exit For  
    gline x, offsety - halfheight - halfheight / 2, x, offsety - halfheight, offsetx  
    ActiveSheet.Shapes.AddLabel(msoTextOrientationHorizontal, x + offsetx, offsety  
- halfheight - cellheight, 0#, 0#).Select  
    Selection.Characters.Text = i * delta
```

```

Next i
For i = 1 To nc - 1
    Dim Case1 As Double, Node1 As Double, Case2 As Double, Node2 As Double,
NodeN As Double
    Case1 = CasePos(pair1(i))
    Node1 = NodePos(pair1(i))
    Case2 = CasePos(pair2(i))
    Node2 = NodePos(pair2(i))
    NodeN = dist(i) * factorx
    gline Node1, Case1, NodeN, Case1, offsetx
    gline Node2, Case2, NodeN, Case2, offsetx
    gline NodeN, Case1, NodeN, Case2, offsetx
    CasePos(pair1(i)) = (Case1 + Case2) * 0.5
    NodePos(pair1(i)) = NodeN
Next i

```

End Function

```

Sub gline(x1 As Double, y1 As Double, x2 As Double, y2 As Double, offsetx As Double)
    ActiveSheet.Shapes.AddLine(x1 + offsetx, y1, x2 + offsetx, y2).Select
End Sub

```

Function round1(x As Double) As Double

```

    Dim i As Integer
    i = 0
    If x = 0 Then
        round1 = 0
        Exit Function
    End If
    While x > 1
        x = x / 10
        i = i + 1
    Wend
    While x <= 0.1
        x = x * 10
        i = i - 1
    End While

```

```

Wend
If x >= 0.5 Then
    round1 = 0.5
ElseIf x >= 0.25 Then
    round1 = 0.25
ElseIf x >= 0.2 Then
    round1 = 0.2
Else
    round1 = 0.1
End If
round1 = round1 * 10 ^ i
End Function

```

```

Function round_cross(min As Double, max As Double, nclass As Integer) As Double
    Dim Width As Double
    If max <= min Then
        round_cross = 1
        Exit Function
    Else
        Width = round1((max - min) / nclass)
        If Width <= 0 Then
            round_cross = 1
            Exit Function
        End If
    End If
    round_cross = Width
End Function

```

```

Sub get_data_matrix(hname() As String, rawdata() As Double, n As Integer, m As Integer)
    Dim start As Integer, mstart1 As Integer, mstart2 As Integer, mend As Integer
    Dim vname() As String
    Dim nc As Integer, i As Integer, j As Integer, jj As Integer, d As Double, cluster As
String

```

```

cluster = "クラスター分析データ準備"
Worksheets(cluster).Select
m = Range("c2").Value '各種類におけるデータの数 (風速、気温、日照速度のデータ
数の和)
n = Range("c3").Value 'データの種類の数 (31 日)

Worksheets(cluster).Select
ReDim rawdata(n, m), vname(m), hname(n)

For j = 1 To m
    vname(j) = Cells(39, 2 + j).Value "'X" + CStr(j + 1) 'm:各日のデータ (風速、日
照時間)
Next j

For i = 1 To n
    hname(i) = Cells(39 + i, 2).Value 'データの種類の名前 (2020/1/1 など)
    For j = 1 To m
        d = Cells(39 + i, 2 + j).Value '各データを d に格納

        If IsEmpty(d) Or IsNumeric(d) = False Then
            MsgBox "データの中に空白または数値以外のセルがあります"
            Exit Sub
        End If
        rawdata(i, j - 1) = d
        rawdata(i - 1, j - 1) = d 'データの集合体を rawdata とする
    Next j
Next i
End Sub

Sub calc_d_matrix(rawdata() As Double, d() As Double, nc As Integer, m As Integer)
    Dim sum As Double
    Dim i As Integer, j As Integer, k As Integer, kk As Integer, mstart As Integer
    ReDim d(nc, nc)
    ' ReDim d(nc - 1, nc - 1)

```

```

For i = 0 To nc - 1 '全データ種類に対して計算を実施（全ての日にち）
  For j = 0 To i 'ある日にちのデータまでの i に対する自乗距離の和を算出
    (i>j で、j=i まで実施)
    sum = 0 '始めに sum を 0 で初期化
    For k = 1 To m / 2 '全データ（風速、気温、日照速度など）に対して
      距離の算出を実施
      sum = sum + 1 / (m / 2 - (k - 1)) * ((rawdata(i, k) - rawdata(j, k)) ^ 2)

    Next k

    For k = m / 2 + 1 To m '全データ（風速、気温、日照速度など）に対して
      距離の算出を実施
      sum = sum + 1 / (m - (k - 1)) * ((rawdata(i, k) - rawdata(j, k)) ^ 2)

    Next k

    d(i, j) = sum
    d(j, i) = sum
  Next j
Next i
End Sub

Sub sub1()

Dim eee As Variant
  Sheets("入力条件").Select
  Range("G29").Value = Range("G29").Value + 3 + eee * 0

End Sub

Sub sub2()

Dim ddd As Variant
  Sheets("入力条件").Select
  Range("G28").Value = Range("G28").Value + 1 + ddd * 0

End Sub

```

```

Sub 日照時間解析()
Sheets("日照時間解析").Select
'Range("A33").Select
Range("A100:Q3100").Select
Selection.ClearContents

Dim ggg, iii As Variant
With Worksheets("日照時間解析")
    For iii = 2 To 31
        ggg = Range("F" & iii)
        With ActiveSheet.QueryTables.Add(Connection:=ggg, Destination:=Range("A" &
(100 * iii - 100)))
            .Name = _
            "import"
            .FieldNames = True
            .RowNumbers = False
            .FillAdjacentFormulas = False
            .PreserveFormatting = True
            .RefreshOnFileOpen = False
            .BackgroundQuery = True
            .RefreshStyle = xlInsertDeleteCells
            .SavePassword = False
            .SaveData = True
            .AdjustColumnWidth = True
            .RefreshPeriod = 0
            .WebSelectionType = xlEntirePage
            .WebFormatting = xlWebFormattingNone
            .WebPreFormattedTextToColumns = True
            .WebConsecutiveDelimitersAsOne = True
            .WebSingleBlockTextImport = False
            .WebDisableDateRecognition = False
            .WebDisableRedirections = False
            .Refresh BackgroundQuery:=False
        End With
    Next
End With

```

ActiveWorkbook.Connections("接続").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 1").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 10").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 11").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 12").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 13").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 14").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 15").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 16").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 17").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 18").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 19").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 2").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 20").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 21").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 22").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 23").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 24").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 25").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 26").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 27").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 28").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 29").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 3").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 4").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 5").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 6").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 7").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 8").Delete
ActiveWorkbook.Connections("接続 9").Delete

End Sub

Sub 円の作成()

'

' 円の作成 Macro

'

Sheets("グラフ作図用データ (変更禁止)").Select

'円の作成

'場所と半径を変更すること(x,y,x 半径,y 半径)

ActiveSheet.Shapes.AddShape(msoShapeOval, Range("F32").Value * 25,
Range("G32").Value * 10, Range("F50").Value / 5, Range("F50").Value / 5).Select

' /5 は半径の長さを合わせるためのフィッティングパラメータ

With Selection.ShapeRange.fill

.Visible = msoTrue

.ForeColor.ObjectThemeColor = msoThemeColorAccent1

.ForeColor.TintAndShade = 0

.ForeColor.Brightness = 0

.Solid

End With

'円に色を塗る

With Selection.ShapeRange.fill

.Visible = msoTrue

.ForeColor.RGB = RGB(255, 192, 0)

.Transparency = 0.4

.Solid

End With

Selection.ShapeRange.Line.Visible = msoFalse

Application.WindowState = xlNormal

Application.WindowState = xlMinimized

Application.WindowState = xlNormal

End Sub

```

Sub 楕円の作成()
'
' 楕円の作成 Macro
'
'

Sheets("グラフ作図用データ (変更禁止)").Select
ActiveSheet.Shapes.AddShape(msoShapeChord, Range("F32").Value * 10,
Range("G32").Value * 10, Range("F51").Value / 5, Range("F51").Value / 5).Select
' /5 は半径の長さを合わせるためのフィッティングパラメータ
With Selection.ShapeRange.fill
    .Visible = msoTrue
    .ForeColor.RGB = RGB(0, 0, 255)
    .Transparency = 0
    .Solid
End With
With Selection.ShapeRange.fill
    .Visible = msoTrue
    .ForeColor.RGB = RGB(0, 0, 255)
    .Transparency = 0.4
    .Solid
End With
Selection.ShapeRange.Line.Visible = msoFalse
Selection.ShapeRange.Adjustments.Item(2) = 180
Selection.ShapeRange.Adjustments.Item(1) = 0

' 回転
Dim rol As Variant
    rol = Range("F41").Value - 90
    Selection.ShapeRange.Rotation = rol
End Sub

```

```

Sub グラフ表示()
'
' グラフ表示 Macro
'
' 図をコピー・貼り付け
    Sheets("グラフ作図用データ (変更禁止) ").Select
    ActiveSheet.ChartObjects("グラフ 6").Activate
    ActiveChart.PlotArea.Select
    ActiveChart.ChartArea.Copy
    Sheets("入力条件").Select
    Cells(Range("G32").Value - 22, Range("F32").Value - 19).Select
    ActiveSheet.PasteSpecial Format:="図 (拡張メタファイル)", Link:=False, _
        DisplayAsIcon:=False
' 回転
Dim rol2 As Variant
    rol2 = Range("G41").Value
    Selection.ShapeRange.Rotation = rol2
    Selection.ShapeRange.Name = "small1"

' 図をコピー・貼り付け
    Sheets("グラフ作図用データ (変更禁止) ").Select
    ActiveSheet.ChartObjects("グラフ 13").Activate
    ActiveChart.PlotArea.Select
    ActiveChart.ChartArea.Copy
    Sheets("入力条件").Select
    Cells(Range("G31").Value - 41, Range("F31").Value - 20).Select
    ActiveSheet.PasteSpecial Format:="図 (拡張メタファイル)", Link:=False, _
        DisplayAsIcon:=False
' 回転
Dim rol3 As Variant
    rol3 = Range("G41").Value
    Selection.ShapeRange.Rotation = rol3
    Selection.ShapeRange.Name = "large1"
End Sub

```

Sub 避難範囲()

' 避難範囲 Macro

Dim small1, small2, large1, large2, group1, group2 As String

small1 = "small1_" & Now

small2 = "small2_" & Now

large1 = "large1_" & Now

large2 = "large2_" & Now

group1 = "group1_" & Now

group2 = "group2_" & Now

' 図をコピー・貼り付け

Sheets("グラフ作図用データ (変更禁止)").Select

ActiveSheet.ChartObjects("グラフ 6").Activate

ActiveChart.PlotArea.Select

ActiveChart.ChartArea.Copy

Sheets("入力条件").Select

Cells(Range("G32").Value - 22, Range("F32").Value - 19).Select

ActiveSheet.PasteSpecial Format:="図 (拡張メタファイル)", Link:=False, _
DisplayAsIcon:=False

' 回転

Dim rol2 As Variant

rol2 = Range("G41").Value

Selection.ShapeRange.Rotation = rol2

Selection.ShapeRange.Name = small1

' 図をコピー・貼り付け

Sheets("グラフ作図用データ (変更禁止)").Select

ActiveSheet.ChartObjects("グラフ 13").Activate

ActiveChart.PlotArea.Select

ActiveChart.ChartArea.Copy

Sheets("入力条件").Select

Cells(Range("G31").Value - 41, Range("F31").Value - 20).Select

ActiveSheet.PasteSpecial Format:="図 (拡張メタファイル)", Link:=False, _
DisplayAsIcon:=False

' 回転

Dim rol3 As Variant

```
rol3 = Range("G41").Value
Selection.ShapeRange.Rotation = rol3
Selection.ShapeRange.Name = "evacuation"
Selection.ShapeRange.Name = large1
```

' 図をコピー・貼り付け

```
Sheets("グラフ作図用データ (変更禁止)").Select
ActiveSheet.ChartObjects("グラフ 7").Activate
ActiveChart.PlotArea.Select
ActiveChart.ChartArea.Copy
Sheets("入力条件").Select
Cells(Range("G32").Value - 22, Range("F32").Value - 19).Select
ActiveSheet.PasteSpecial Format:="図 (拡張メタファイル)", Link:=False, _
    DisplayAsIcon:=False
```

' 回転

Dim rol4 As Variant

```
rol4 = Range("G41").Value
Selection.ShapeRange.Rotation = rol4
Selection.ShapeRange.Name = small2
```

' 図をコピー・貼り付け

```
Sheets("グラフ作図用データ (変更禁止)").Select
ActiveSheet.ChartObjects("グラフ 14").Activate
ActiveChart.PlotArea.Select
ActiveChart.ChartArea.Copy
Sheets("入力条件").Select
Cells(Range("G31").Value - 41, Range("F31").Value - 20).Select
ActiveSheet.PasteSpecial Format:="図 (拡張メタファイル)", Link:=False, _
    DisplayAsIcon:=False
```

' 回転

Dim rol5 As Variant

rol5 = Range("G41").Value

Selection.ShapeRange.Rotation = rol5

Selection.ShapeRange.Name = large2

ActiveSheet.Shapes.Range(Array(small1, small2)).Select

Selection.ShapeRange.Group.Select

Selection.ShapeRange.Name = group1

ActiveSheet.Shapes.Range(Array(large1, large2)).Select

Selection.ShapeRange.Group.Select

Selection.ShapeRange.Name = group2

End Sub